ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Новиков А.П., Попов В.М., Кондратенко И.Ю.

ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия» ул. Тимирязева,8, г. Воронеж, 394087, Россия e-mail: etgvglta@mail.ru.

Предложен механизм процесса формирования теплопроводящей структуры дисперснонаполненных полимерных материалов, формирующейся под воздействием комбинированных физических полей. Экспериментально установлено, что за счет более плотной упаковки частиц наполнителя в структурные образования в виде стержней под воздействием магнитоультразвукового, магнитоволнового или электроволнового полей теплопроводность полимерных прослоек может быть увеличена на 20...30% по сравнению с применяемой ранее магнитной обработкой расплава наполненной полимерной композиции. Применение неферромагнитных наполнителей в виде алюминиевой пудры и латунного порошка позволяет получать более теплопроводящие системы, что объясняется их большим коэффициентом теплопроводности по сравнению с никелевым порошком. Повышение температуры обрабатываемой композиции за счет снижения ее вязкости приводит к более плотной упаковке частиц наполнителя и сопровождается повышением теплопроводности прокладок. Предлагаемая технология получения теплопроводных полимерных материалов может найти применение в наукоемких производствах.

Ключевые слова: комбинированные физические поля, напряженность поля, коэффициент теплопроводности, концентрация, наполнитель, полимер.

IMPACT OF PHYSICAL FIELDS ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF DISPERSED FILLED POLYMERS

Novikov A.P., Popov V.M., Kondratenko I.Y.

FSBEI HPE "Voronezh State Academy of Forestry and Technologies" Timiryazeva str, 8, Voronezh, 394087, Russia, e-mail: etgvglta@mail.ru.

A mechanism of the formation of heat-conducting structures of dispersed filled polymeric materials, shaped by a combination of physical fields is suggested. It is experimentally found that due to a dense packing of the filler particles in the structure formations in the form of rods uder the influence of magnetic ultrasonic, magnetic wave or electric wave fields thermal conductivity of polymer layers can be increased by 20 ... 30% compared to the previously used magnetic treatment of the melt of filled polymer composition. The use of non-ferromagnetic fillers in the form of aluminum powder and brass powder allows getting more heat-transfer systems, because of their higher thermal conductivity compared to the nickel powder. Temperature rise of processed composition by reducing its viscosity leads to a more dense packing of the filler particles, and is accompanied by increase of thermal conductivity of pads. The proposed technology of production of thermally conductive polymeric materials can be used in high-tech industries.

Key words: combined physical fields, field stress, thermal conductivity coefficient, concentration, filler, polymer.

Введение

Интенсивное развитие таких наукоемких отраслей техники как авиация, космонавтика, энергетика, машиностроение требует создания новых конструкционных материалов, среди которых особое место занимают полимерные композиционные материалы. Довольно часто в целях направленного изменения механических, электрических, теплофизических и других свойств исходные полимеры подвергаются модифицированию путем введения в полимерную матрицу дисперсных материалов различной природы [5]. Так, для повышения теплопроводности полимеров последние наполняются металлическими порошками. Однако,

даже при высокой концентрации наполнителя коэффициент теплопроводности, как правило,

не превышает
$$0.7 \div 0.8 \frac{Bm}{M \cdot K}$$
.

При этом наблюдается резкое снижение механических характеристик полученного полимерного материала [1]. Дисперснонаполненные полимерные материалы (ДНПМ) относятся к системам с многоуровневой неоднородностью, развитой межфазной поверхностью и микрогетерогенной структурой, для которых характерно проявление нелинейных эффектов. Для решения проблемы, в частности, повышения теплопроводности наполненного полимера очевидно требуется создание структурно-ориентированной полимерной системы. Одним из наиболее перспективных направлений решения задачи упорядочения структуры ДНПМ является воздействие на расплав композиции физическими полями [3].

Ранее проводились исследования ПО влиянию постоянного магнитного электрического полей на теплопроводность ДНПМ [6,7]. Экспериментально установлено повышение теплопроводности магнитообработанных образцов в виде тонкослойных прокладок. Повышение теплопроводности материала из ДНПМ объясняется образованием под воздействием физических полей стержневых структур из частиц наполнителя. В тоже время микроструктурным анализом установлено, что даже при высокой напряженности магнитного ($H = 24 \cdot 10^4 \, A/\, M$) и электрического ($E = 1800 \, B/\, c_M$) полей упаковка частиц наполнителя в стержневые структуры не носит монолитного характера, что естественно снижает теплопроводность в целом системы. Таким образом, открывается возможность дальнейшего повышения теплопроводности ДНПМ путем более плотной упаковки частиц наполнителя в полимерной матрице.

Для решения задачи предлагается проводить обработку расплавов ДНПМ комбинированными физическими полями. Расплавы наполненных полимерных композиций подвергались воздействию магнитоультразвуковых, магнитоволновых и электроволновых полей. Дополнительно используемое ультразвуковое и волновое поля призваны интенсифицировать фазовые и химические превращения в многофазных системах ДНПМ и минимизировать процессы агломерации частиц наполнителя в крупные образования [2,3]. Таким образом комплексное воздействие физических полей должно способствовать образованию более плотноупакованных из частиц наполнителя стержневых структур, обладающих повышенной теплопроводностью.

Для реализации предлагаемого метода применялись стенд по магнитоультразвуковому воздействию на образцы, высоковольтная установка по электрической обработке образцов и стенд для волнового воздействия.

В качестве исследуемых образцов использовались полимерные композиции, помещенные во фторопластовые кюветы, которые устанавливались в рабочие ячейки, зафиксированные в зоне воздействия физических полей. Исследовались полимерные композиции в виде эпоксидной смолы ЭДП с отвердителем ПЭПА, фенолокаучукового клея марки ВК - 3 и эпоксидного клея ВК - 9 с низкомолекулярным отвердителем. Применение в качестве исследуемых объектов полимерных клеев объясняется их широким применением в теплонапряженных системах. В роли наполнителя при магнитоультразвуковой и волновой обработке выступил никелевый порошок ПНК ферромагнитной природы. При электроволновой обработке в качестве наполнителя использовались алюминиевая пудра и латунный порошок. Стенд для магнитной обработки образцов позволял создавать напряженность магнитного поля от 0 до $24 \cdot 10^4 \, A/M$ и с помощью ультразвукового генератора ИЛ 10 - 0,63 ультразвуковым излучателем облучать образцы с рабочей частотой до $22\kappa\Gamma u$.

Высоковольтная установка для электрической обработки образцов давала возможность поддерживать в рабочей ячейке электрическое поле напряженностью до 2000 B/c M. Волновое воздействие на рабочую ячейку с частотой колебаний от 15 до 70 Гц с амплитудой от 0,25 до 1,5 мм создавалось с помощью виброгрохота модели ПЭ - 6800. Полимерная композиция в вязкотекучем состоянии помещалась в кювету в объеме, позволяющем после отверждения выпрессовывать полимерную прокладку толщиной 1...1,5 мм и диаметром 30мм. Обработку проводили в течение 20 минут при температуре в рабочей ячейке порядка 50^{0} С.

Полученные образцы выстаивались в течение суток при 20° С и затем исследовались на теплопроводность. Измерение коэффициента теплопроводности полимерных прокладок осуществляли на специальной установке, работающей в режиме нестационарности по методу двух температурно-временных интервалов [4].

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1 - 4.

Таблица 1 Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в магнитоультразвуковом поле полимерных прокладок на основе смолы ЭДП + ПЭПА от напряженности магнитного поля и частоты ультразвукового облучения при различной концентрации наполнителя ПНК

Концентрация	Частота	Температура	Коэффициент теплопроводности $\lambda(Bm/M\cdot K)$ при напряженности магнитного поля $H\cdot 10^{-4}(A/M)$					
наполнителя К, % от объема	ультразвукового облучения (кГц)	рабочей ячейки t, ⁰ C						
полимера		ŕ	1	4	9,7	16	20,8	24
10			0,22	0,38	0,49	0,56	0,71	0,78
20	12	50	0,42	0,49	0,57	0,67	0,74	0,84

31			0,49	0,61	0,71	0,74	0,8	0,86
39			0,52	0,63	0,73	0,78	0,83	0,91
10			0,27	0,44	0,54	0,62	0,74	0,85
20	20	50	0,47	0,53	0,61	0,71	0,8	0,91
31			0,57	0,61	0,7	0,75	0,86	0,94
39			0,64	0,71	0,78	0,85	0,92	0,99
						Г	Гропопуса	шиа тобп

Продолжение табл.1 10 0,2 0,35 0,43 0,51 0,57 0,61 20 0 50 0,37 0,41 0,54 0,61 0,67 0,71 0,41 0,48 0,56 0,7 0,73 0,76 31 39 0,45 0,49 0,57 0,72 0,77 0,79 10 0,28 0,46 0,58 0,63 0,78 0,86 20 12 70 0,46 0,54 0,65 0,74 0,82 0,9 0,74 0,95 31 0,55 0,67 0,8 0,86 39 0,77

0,62

0,7

0,85

0,94

Таблица 2

1,1

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в магнитоволновом поле полимерных прокладок на основе смолы ЭДП + ПЭПА от напряженности магнитного поля, частоты колебаний и концентрации наполнителя ПНК при температуре в рабочей ячейке 50^{0} C

Концентрация	Частота	Коэффицие	нт теплопро	оводности /	$\lambda(Bm/M \cdot 1)$	K) при нап	ряженности	
наполнителя К, % от	механических колебаний							
объема полимера	(Гц)	1	4	9,7	16	20,8	24	
10		0,21	0,36	0,45	0,52	0,63	0,68	
20	20	0,35	0,43	0,5	0,55	0,66	0,71	
31		0,38	0,46	0,58	0,62	0,73	0,79	
39		0,43	0,5	0,62	0,69	0,75	0,82	
10		0,21	0,32	0,39	0,46	0,53	0,6	
20	8	0,32	0,4	0,45	0,49	0,58	0,65	
31		0,38	0,43	0,5	0,57	0,62	0,68	
39		0,41	0,46	0,57	0,62	0,68	0,71	

Таблица 3 Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в магнитоультразвуковом поле полимерных прокладок на основе клея ВК - 3 от напряженности магнитного поля и частоты ультразвукового облучения при различной конпентрации наполнителя ПНК

Концентрация	Частота Температура Коэффициент теплопроволности $\lambda(Rm/M \cdot K)$ при								
наполнителя	ультразвукового	рабочей	Коэффициент теплопроводности $\lambda(Bm/M\cdot K)$ при						
К, % от	облучения (кГц)	раоочеи ячейки	напряженности магнитного поля $H \cdot 10^{-4} (A/M)$						
объема		t , 0 C	1		1		,	24	
полимера		ι, τ	1	4	9,7	16	20,8	24	
10			0,24	0,41	0,52	0,57	0,74	0,81	
20	12	50	0,45	0,53	0,61	0,7	0,78	0,88	
31			0,52	0,64	0,74	0,78	0,83	0,91	
39			0,55	0,68	0,79	0,84	0,87	0,96	
10			0,3	0,46	0,56	0,64	0,76	0,87	
20	20	50	0,51	0,56	0,64	0,73	0,85	0,94	
31			0,6	0,63	0,72	0,78	0,87	0,96	
39			0,66	0,74	0,82	0,87	0,94	0,98	
10			0,22	0,38	0,46	0,54	0,6	0,65	

20	0	50	0,4	0,45	0,58	0,63	0,69	0,75
31			0,44	0,52	0,59	0,75	0,78	0,8
39			0,48	0,54	0,63	0,8	0,82	0,85
10			0,26	0,46	0,53	0,61	0,77	0,84
20	12	70	0,47	0,57	0,65	0,73	0,81	0,92
31			0,54	0,67	0,77	0,81	0,85	0,96
39			0,58	0,71	0,83	0,87	0,91	0,98

Из приведенных в табл. 1 - 3 данных проведенных опытов можно сделать следующие выводы. Комбинированное воздействие на неотвержденную полимерную прокладку приводит к повышению коэффициента теплопроводности более чем на 20% при частоте ультразвукового облучения в 12 кГц и почти на 30% при облучении в 20 кГц по сравнению с прокладками, обработанными только в магнитном поле.

Здесь очевидно оказывает влияние более интенсивное воздействие на композицию ультразвука. Анализ данных табл. 1 и 3 также показывает, что увеличение температуры в области рабочей ячейки повышает теплопроводность прослойки, что объясняется снижением вязкости композиции и более выраженной подвижностью частиц наполнителя под воздействием магнитного поля.

Обработка образцов магнитным и волновым полями также повышает их теплопроводность хотя несколько в меньшей степени, чем при воздействии магнитоультразвуковым полем.

Для наполнителей неферромагнитной природы использовалась установка, создающая электрическое и волновое поля. Обработке подвергалась композиция из эпоксидного клея ВК - 9 с наполнителями в виде алюминиевой пудры и латунного порошка. Полученные опытные данные приведены в табл.4.

Таблица 4 Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в электроволновом поле полимерных прокладок на основе клея BK - 9 от напряженности электрического поля, частоты колебаний и концентрации наполнителя в виде алюминиевой пудры и латунного порошка при температуре в рабочей ячейке 50^{0} C

Концентрация наполнителя К,%	Частота механических	Коэффициент теплопроводности $\lambda(Bm/M\cdot K)$ при напряженности								
от объема	колебаний	электрического поля $E(B/cM)$								
полимера	(Гц)	100	300	820	1600	2000				
а) латунный										
порошок										
10		0,36	0,44	0,5	0,58	0,61				
20	10	0,39	0,52	0,59	0,67	0,72				
28		0,46	0,58	0,65	0,72	0,8				
37		0,5	0,63	0,69	0,75	0,78				
10		0,44	0,48	0,54	0,63	0,69				
20	20	0,47	0,53	0,6	0,68	0,75				
28		0,54	0,61	0,68	0,74	0,81				

37		0,6	0,68	0,74	0,79	0,87
б) алюминиевая						
пудра						
10		0,45	0,53	0,6	0,69	0,77
20	10	0,49	0,56	0,65	0,76	0,85
28		0,55	0,64	0,72	0,84	0,9
37		0,58	0,71	0,79	0,88	0,98
10		0,53	0,61	0,7	0,82	0,87
20	20	0,55	0,65	0,76	0,85	0,93
28		0,6	0,69	0,81	0,88	0,97
37		0,65	0,74	0,85	0,96	1,12

Из анализа табл.4 следует, что алюминиевая пудра и латунный порошок при электроволновом воздействии в большей мере повышают теплопроводность прослоек, чем при введении ферромагнитного наполнителя ПНК при обработке магнитоволновым полем. Это можно объяснить более высоким коэффициентом теплопроводности алюминиевой пудры и латунного порошка, а также более плотной упаковкой частиц наполнителя образующихся при воздействии электроволновым полем стержней.

Подводя итоги проведенных исследований, можно констатировать, что предлагаемая технология получения теплопроводных ДНПМ представляет практический интерес для различных наукоемких производств и доступна для реализации без значительных материальных затрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта №10-08-00087)

Список литературы

- 1. Айбиндер С.В. Влияние наполнителей на теплофизические, механические и антифрикционные свойства полимеров / С.Б. Айбиндер, Н.Г. Андреева // Изв. АН Лат. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1983. №5. С. 3-18.
- 2. Волькенштейн В.С. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. Л.: Энергия, 1971. 145 с.
- 3. Воронежцев Ю.Н. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / Ю.И. Воронежцев, В.А. Гольдаде, Л.С. Пинчук, В.В. Снежков. Минск: Наука и техника 1990. 260с.
- 4. Ганиев Р.Ф. О влиянии волновых эффектов на полимерные композиционные материалы / Р.Ф. Ганиев, А.А. Берлин, В.Н. Фомин // Докл. РАН. 2002. Т. 385. №4. с. 517 520.
- 5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304с.
- 6. Остроушко М.Н. К вопросу повышения теплопроводности полимерных прослоек клеевых соединений / М.Н. Остроушко, В.М. Попов // Матер. 15 школы семинара молодых ученых и

специалистов «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках». Калуга. - 2005. Т.1. - С. 382 - 384.

7. Попов В.М. Метод повышения теплопроводности тонкослойных полимерных материалов / В.М. Попов, А.П. Новиков, И.Ю. Кондратенко Матер. III Российской национальной конф. по теплообмену. - 2002. Т. 7. - С. 224 - 225.

Репензенты:

Никулин С.С., д.т.н., профессор, профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г.Воронеж.

Бараков А.В., д.т.н., профессор, профессор кафедры теоретической и промышленной теплоэнергетики ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», г.Воронеж.