

А. С. Степашкина¹, М. Ю. Егоров², Р. Н. Целмс¹, Т. П. Мишура¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, ² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТА ПОЛИПРОПИЛЕН/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА

По расплавной технологии изготовлен полимерный композитный материал на основе полипропиленовой (ПП) матрицы и углеродных нановолокон (УНВ) в качестве наполнителя. Экспериментально получены зависимости коэффициента теплопроводности от массовой доли наполнителя и температуры. Показано, что теплопроводящие свойства материала не зависят от геометрии образца, а зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и массовой доли наполнителя имеют характер, близкий к линейному. Установлено, что при концентрации УНВ более 5% полученный материал может использоваться для отвода теплоты в электротехнических и радиоэлектронных устройствах. Построена модель на основе задачи многоканальной проводимости, позволяющая описать процесс теплопереноса в композиционных материалах с резко различающимися теплопроводящими свойствами компонентов, которая учитывает такие характеристики, как плотность, теплоемкость, теплопроводность, скорость распространения теплового потока в материале.

Ключевые слова: трансэнергопластики, многоканальная проводимость, теплоперенос

Введение

Одной из проблем эксплуатации оборудования, в том числе электронного и радиоэлектронного, влияющей на качество его работы, является нагрев и необходимость отвода теплоты. Существуют различные способы охлаждения, например воздушное, использование подложек из специальных материалов и т. д. Помимо теплоотводящих свойств целесообразно, чтобы используемые материалы обладали эластичностью, были тонкими и доступными.

Полимерные материалы обладают необходимыми механическими свойствами, они уже достаточно давно завоевали рынок и используются в различных устройствах, однако имеют достаточно низкое значение коэффициента теплопроводности: для полипропилена оно составляет $\lambda = 0,22$ Вт/(м·К) [1]. При введении в полимерную матрицу наполнителей можно изменить свойства материалов, в том числе и теплопроводящие [2–4]. Такие материалы – трансэнергопластики также могут обладать повышенным значением электропроводности и улучшенными механическими свойствами. Типичные значения коэффициента теплопроводности трансэнергопластиков составляют 5–15 Вт/(м·К), что в десятки раз меньше теплопроводности алюминия, но в условиях естественного охлаждения может быть достаточным для замены пластиками алюминия [2–6]. Внедрение полимеров позволяет кардинально снизить стоимость изделий, сделать их более легкими и компактными.

Цель настоящей работы – увеличение коэффициента теплопроводности полипропилена путем введения углеродных наполнителей, таких как углеродные нановолокна.

Экспериментальные результаты

Образцы были получены в форме пленок и волокон по расплавной технологии путем диспергирования заданного количества наполнителя в расплаве полипропилена в двухшнековом микрокомпаундере DSM Xplore 5 ml Microcompounder. Для формования пленочных и волокнистых материалов использовались щельевая и круглая фильеры. Массовая доля углеродных нановолокон составляла 0, 3, 5, 8, 10, 15 и 20%.

Теплопроводность материала определялась с помощью мостовой схемы, принцип работы которой заключался в измерении теплового сопротивления в сравнении с эталонными образцами. Затем коэффициент теплопроводности рассчитывался по формуле

$$\lambda = \frac{l}{RS},$$

где l – длина образца, S – площадь поперечного сечения, R – тепловое сопротивление.

Для образцов всех геометрий были экспериментально найдены зависимости коэффициента теплопроводности от массовой доли наполнителя

при значениях температуры 10 и 70 °С (рис.). Как и предполагалось, значение коэффициента теплопроводности не зависит от геометрии образца. Низкий коэффициент теплопроводности полипропиленовой матрицы $\lambda = 0,22 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при введении углеродных нановолокон увеличивается до значения $\lambda \approx 5,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Известно [7], что светодиодам необходимо значение коэффициента теплопроводности в диапазоне от 4 до 10 Вт/(м·К). Таким образом, материалы на основе полипропилена (ПП) и углеродных нановолокон (УНВ) могут использоваться в их конструкции в качестве теплоотводящих. Стоит также отметить следующую особенность исследованного композитного материала ПП/УНВ: при массовой доле УНВ 5–10%, помимо теплоотводящих свойств, такие материалы обладают и антистатическими свойствами [6].

Моделирование процесса теплопереноса

Существуют различные подходы к описанию процесса теплопереноса в композитных материалах: модели правила смешения, теория обобщенной проводимости, закон Фурье [8–12]. Однако все перечисленные подходы имеют недостатки.

Правило смешения и теория обобщенной проводимости являются эмпирическими моделями и хорошо описывают изотропные и однородные смеси. Частицы УНВ являются структурой анизотропной и упорядоченной. Значение коэффициента теплопроводности УНВ на четыре порядка превышает значение коэффициента теплопроводности ПП. При этом структуру ПП/УНВ нельзя считать однородной.

Распространение теплоты описывается законом Фурье, согласно которому тепловой поток пропорционален градиенту температуры. Этот закон достаточно точно определяет процесс переноса теплоты на макроскопическом уровне для систем, находящихся вблизи термодинамического равновесия. Но распространение теплоты в одномерном кристалле описать с помощью закона Фурье затруднительно. Кроме того, он не позволяет отобразить мгновенное распространение тепла в системе, поэтому на малых временных интервалах наблюдаются существенные отклонения. Описание многослойных и композитных материалов осложнено заданием граничных условий на границе раздела сред.

В работе [13] предложена математическая модель в виде системы уравнений, описывающая процесс переноса теплоты и учитывающая структуру потока. Анализ проводится в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой. Перенос теплоты осуществляется по каналам, каждый из которых обладает определенным значением скорости

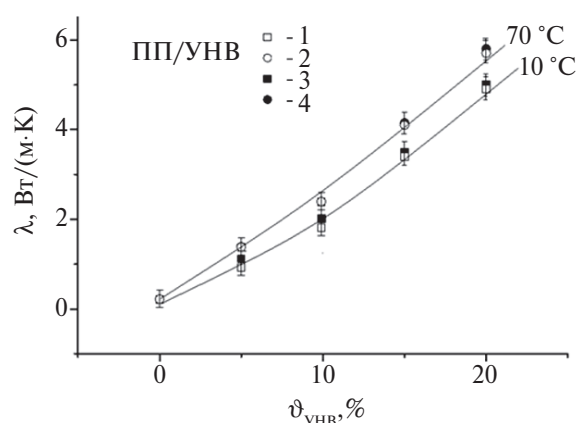


Рисунок. Экспериментальные и теоретические зависимости коэффициента теплопроводности от массовой доли наполнителя и температуры: 1 – волокна полипропилена/углеродные нановолокна, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – волокна полипропилена/углеродные нановолокна, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 – пленки полипропилена/углеродные нановолокна, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 – пленки полипропилена/углеродные нановолокна, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

переноса теплоты c_n и частотой. Количество теплоты в каждом канале определяет структуру теплового потока.

Рассмотрим процесс теплопереноса на примере одномерной задачи. Так как тепловая энергия может распространяться в прямом и обратном направлениях по N каналам, то в качестве локальной характеристики введем плотности потоков теплоты $q_n^+(x, t)$ в прямом направлении и $q_n^-(x, t)$ в обратном направлении. Плотность теплового потока в рассматриваемой системе представим в виде

$$q(x, t) = \sum_{n=1}^N q_n(x, t) = \sum_{n=1}^N [q_n^+(x, t) + q_n^-(x, t)]. \quad (1)$$

Переносимая часть внутренней энергии $u(x, t)$ равна сумме энергий в каждом канале

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^N [u_n^+(x, t) + u_n^-(x, t)] = \sum_{n=1}^N \frac{1}{c_n} [q_n^+(x, t) + q_n^-(x, t)]. \quad (2)$$

Для вывода уравнений теплопереноса в общем случае достаточно записать систему из $2N$ уравнений непрерывности для линейной плотности энергии на каждом канале в соответствии с законом сохранения энергии

$$\begin{aligned} \frac{du_n^+}{dt} &= -\frac{\partial q_n^+}{\partial x} - \sum_{m=1}^N [a_{nm} + b_{nm}] q_n^+ + \sum_{m=1}^N b_{nm} q_m^+ + \sum_{m=1}^N a_{nm} q_m^-, \\ \frac{du_n^-}{dt} &= \frac{\partial q_n^-}{\partial x} - \sum_{m=1}^N [a_{nm} + b_{nm}] q_n^- + \sum_{m=1}^N b_{nm} q_m^- + \sum_{m=1}^N a_{nm} q_m^-, \end{aligned} \quad (3)$$

где a_{nm} – коэффициент отражения, т. е. доля тепловой энергии, перешедшей с одного потока на другой

с изменением направления распространения, b_{nm} – коэффициент перехода с одного потока на другой без изменения направления движения

Уравнения системы выражают перенос энергии с учетом внутреннего обмена между каналами. Введем обозначения:

- матрица рассеяния $\Theta_{kn} = \sum_{m=1}^N [a_{km} + b_{km}] \delta_{kn} + (a_{kn} + b_{kn})$;
- матрица передачи энергии $G_{kn} = c_k \left\{ \sum_{m=1}^N [a_{km} + b_{km}] \delta_{kn} - (a_{kn} + b_{kn}) \right\}$.

Система уравнений (3) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{du_n}{dt} + \frac{\partial q_n}{\partial x} + \sum_{k=1}^N u_k G_{kn} &= 0, \\ \frac{1}{c_n} \frac{dq_n}{dt} + c_n \frac{\partial u_n}{\partial x} + \sum_{k=1}^N q_k \Theta_{kn} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Первая группа N уравнений есть уравнения непрерывности с внутренними переходами энергии с одного канала на другой (закон сохранения энергии). Вторая группа N уравнений выражает обобщенный закон Фурье.

Рассмотрим решение полученной системы уравнений (4) для процесса теплопередачи в двухкомпонентной системе ПП/УНВ в стационарном случае. В первом приближении считаем, что имеется два канала распространения теплоты: первый – для ПП, второй – для УНВ. Переносимая внутренняя энергия в системе представляет собой сумму переносимых внутренних энергий в каждом канале

$$u = u_1 + u_2 = [c_{p1} \rho_1 (1 - \vartheta) + c_{p2} \rho_2 \vartheta] T = (\omega_1^p + \omega_2^p) T,$$

где ω_i^p – доля энергии в каждом канале (индекс « p » означает, что между каналами установилось равновесие: система имеет локальную температуру $T(x)$), c_{p1} , c_{p2} – теплоемкость ПП и УНВ, ρ_1 , ρ_2 – плотность ПП и УНВ, ϑ – объемная доля УНВ в композите. Получаем систему

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^N \omega_m^p G_{mn} &= 0, \\ \sum_{m=1}^N \omega_m^p &= 1, \end{aligned}$$

которая однозначно определяет величину ω_i^p .

Доля энергии в первом канале

$$\omega_1^p = \frac{c_{p1} \rho_1 (1 - \vartheta)}{c_{p1} \rho_1 (1 - \vartheta) + c_{p2} \rho_2 \vartheta}.$$

Доля энергии во втором канале

$$\omega_2^p = \frac{c_{p2} \rho_2 \vartheta}{c_{p1} \rho_1 (1 - \vartheta) + c_{p2} \rho_2 \vartheta}.$$

Матрица рассеяния и матрица передачи энергии

$$\Theta_{kn} = \begin{pmatrix} 2a_{11} + a_{12} & a_{12} - b_{12} \\ a_{21} - b_{21} & 2a_{22} + a_{21} \end{pmatrix},$$

$$G_{kn} = \begin{pmatrix} c_1(a_{12} - b_{12}) & -c_1(a_{12} - b_{12}) \\ -c_2(a_{21} - b_{21}) & c_2(a_{21} - b_{21}) \end{pmatrix}.$$

Система уравнений (4) принимает вид:

$$\begin{aligned} c_{p1} \rho_1 c_1 \omega_1^p \frac{\partial T}{\partial x} + q_1 \Theta_{11} + q_2 \Theta_{21} &= 0, \\ c_{p2} \rho_2 c_2 \omega_2^p \frac{\partial T}{\partial x} + q_1 \Theta_{12} + q_2 \Theta_{22} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где c_1 и c_2 – скорости распространения энергии в ПП и УНВ.

Решение системы (5) относительно q имеет вид

$$q = q_1 + q_2 = - \frac{(2a_{22} + a_{21}) c_{p1} \rho_1 c_1 \omega_1^p + (2a_{11} + a_{12}) c_{p2} \rho_2 c_2 \omega_2^p}{4a_{11} a_{22} - b_{12} b_{21}} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Выражение в скобках есть коэффициент теплопроводности. Упростив это выражение, получим:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{(2a_{22} + a_{21}) c_{p1} \rho_1 c_1 \omega_1^p + (2a_{11} + a_{12}) c_{p2} \rho_2 c_2 \omega_2^p}{4a_{11} a_{22} - b_{12} b_{21}} = \\ &= \omega_1^p \lambda_1 + \omega_2^p \lambda_2 + \omega_1^p \lambda_1 \frac{b_{12}}{2a_{22}} + \omega_2^p \lambda_2 \frac{b_{21}}{2a_{11}}, \end{aligned}$$

где λ_1 , λ_2 – коэффициенты теплопроводности ПП и УНВ, $a_{11} = \frac{c_{p1} \rho_1 c_1}{2\lambda_1}$, $a_{22} = \frac{c_{p2} \rho_2 c_2}{2\lambda_2}$ – коэффициенты диффузии тепла ПП и УНВ. Коэффициенты $b_{12} = \alpha \theta$, $b_{21} = \alpha(1 - \theta)$ обратно пропорциональны эффективному сечению рассеяния.

На рисунке представлена кривая, отображающая решение задачи многоканальной проводимости. Эксперимент и теория достаточно хорошо согласуются при различных значениях температур.

Выводы

Получены образцы композиционных материалов на основе ПП и УНВ, которые применимы для отвода теплоты в электро- и радиотехнических устройствах.

Экспериментально определены зависимости коэффициента теплопроводности от массовой доли наполнителя при различных значениях температур для композитов ПП/УНВ. Показано, что такие зависимости имеют характер, близкий к линейному.

Построена модель, позволяющая описать процесс теплопереноса в композитах с резко различающимися теплопроводящими свойствами компонентов и учитывающая характеристики материалов: плотность, теплоемкость, теплопроводность, скорость распространения теплового потока в материале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепелкин В.П. Полипропилен, его свойства и методы переработки. Л.: ЛДНТП, 1963. 256 с.
2. Кондратенко В.С., Сакуненко Ю.И., Криваткин А.М. Трансэнергопластики: новый вызов металлам // Пластикс. 2014. № 1–2. С. 28–31.
3. Лопаткина С.В. Инновационные технологии производства материалов в кабельной промышленности // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд. Международный научный сборник. 2015. Вып. 3. С. 195–202.
4. Криваткин А.М., Сакуненко Ю.И. Теплоотсеивающие полимерные композиты в микроэлектронике // Технологии в электронной промышленности. 2009. № 6. С. 34–36.
5. Кондратенко В.С., Сакуненко Ю. И Необычные пластики – новые решения // РИТМ машиностроения. 2014. № 8. Вып. 96. С. 52–60.
6. Трансэнергопластики на основе пленочных композиционных материалов / Е.С. Цобкалло, О.А. Москалюк, А.С. Степашкина, В.Е. Юдин // Химические волокна. 2018. № 4. С. 22–28.
7. Ивукин И.Н., Бугров В.Е., Ковш А.Р. и др. Модификация теплообмена и оптимизация свойств материалов пластиковых радиаторов ретрофитных светодиодных ламп // Физика и механика материалов. 2013. Вып. 17. С. 178–182.
8. Дульнев Г.Н., Заричня Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
9. McCullough R. Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials // Composites Science and Technology. 1985. Vol. 22. P. 3–21.
10. Lichtenecker K. The electrical conductivity of periodic and random aggregates // Physikalische Zeitschrift. 1924. Vol. 25. P. 169.
11. Митюшов Е.А., Гельд П.В., Адамеску Р.А. Обобщенная проводимость и упругость микронеоднородных гетерогенных материалов. М.: Металлургия, 1998. 143 с.
12. Карслоу Х.С. Теория теплопроводности. М.: Гостеориздат, 1947. 288 с.
13. Распределение тепла со структурой в твердых телах / А.С. Степашкина, П.П. Рымкевич, А.В. Коцкович, А.И. Алтухов // Физика и механика материалов. 2017. Вып. 31. С. 75–77.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Степашкина Анна Сергеевна, к.т.н., преподаватель, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения» (ГУАП), Российская Федерация, 190000, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, тел.: 8 (921) 789-13-96, e-mail: stepashkina.anna@yandex.ru.

Егоров Михаил Юрьевич, к.т.н., доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Российская Федерация, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, тел.: 8 (911) 931-75-36, e-mail: egorov@gmail.com.

Целмс Роман Николаевич, к.т.н., доцент, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения» (ГУАП), Российская Федерация, 190000, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, тел.: 8 (921) 585-49-26, e-mail: Tselms_rn@pochta.tvoe.tv.

Мишура Тамара Прохоровна, к.т.н., доцент, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения» (ГУАП), Российская Федерация, 190000, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, тел.: 8 (952) 248-99-19, e-mail: t_mishura@mail.ru.

For citation: Stepashkina A.S., Egorov M. Yu., Tselms R.N., Mishura T.P. Thermal conductivity of composite polypropylene/carbon nanofibres. Voprosy radioelektroniki, 2019, no. 7, pp. 72–76. DOI 10.21778/2218-5453-2019-7-72-76

A.S. Stepashkina, M. Yu. Egorov, R.N. Tselms, T.P. Mishura

THERMAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE POLYPROPYLENE/CARBON NANOFIBRES

The polymer composite material based on polypropylene (PP) matrix and vapor grown carbon fibers (VGCF) as filler was received by the melt-technology. Dependences of the thermal conductivity on the filler mass fraction and temperature were experimentally obtained. Such dependences have a nearly linear character. It is shown that the material heat-conducting properties don't depend on the sample geometry. It is found out that in case the concentration of VGCF is more than 5% the material can be used for heat removal in electrical and electronic devices. To describe the heat transfer process a model was built based on the multichannel conduction problem. It allows describing the heat transfer process in composite materials with sharply differing heat-conducting properties of the components taking into account such material characteristics as density, heat capacity, heat conduction, and heat flow velocity.

Keywords: transenergoplastics, multichannel conductivity, heat transfer

REFERENCES

1. Perpelkin V.P. *Polipropilen, ego svoistva i metody pererabotki* [Polypropylene, its properties and methods of processing]. Leningrad, LDTP Publ., 1963, 256 p. (In Russian).
2. Kondratenko V.S., Sakunenکو Ю. I., Krivatkin A.M. Transenergoplasts: a new challenge of metals. *Plastics*, 2014, no. 1–2, pp. 28–31. (In Russian).

3. Lopatkina S.V. Innovative technologies for the production of materials in the cable industry. *Innovatsionnye tekhnologii proizvodstva i khraneniya materialnykh tsennostei dlya gosudarstvennykh nuzhd. Mezhdunarodnyi nauchnyi sbornik*, 2015, vol. 3, pp. 195–202. (In Russian).
4. Krivatkin A.M., Sakunenko Yu.I. Heat dissipating polymer composites in microelectronics. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti*, 2009, no. 6, pp. 34–36. (In Russian).
5. Kondratenko V.S., Sakunenko Yu.I. Unusual plastics – new solutions. *RITM mashinostroeniya*, 2014, no. 8, vol. 96, pp. 52–60. (In Russian).
6. Tsobkallo E.S., Moskalyuk O.A., Stepashkina A.S., Yudin V.E. Transenergoplastics based on film composite materials. *Khimicheskie volokna*, 2018, no. 4, pp. 22–28. (In Russian).
7. Ivukin I.N., Bougrov V. Ye., Kovsh A.R., Odnolyudov M.A., Shalkovskiy A.G., Romanov A. Ye. Heat transfer simulation and retrofit LED lamp plastic heat sink material optimization. *Fizika i mekhanika materialov*, 2013, vol. 17, pp. 178–182. (In Russian).
8. Dulnev G.N., Zarichnaya Yu.P. *Teploprovodnost smesei i kompozitsionnykh materialov* [Thermal conductivity of mixtures and composite materials]. Leningrad, Energiya Publ., 1974, 264 p. (In Russian).
9. McCullough R. Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials. *Composites Science and Technology*, 1985, vol. 22, pp. 3–21.
10. Lichtenecker K. The electrical conductivity of periodic and random aggregates. *Physikalische Zeitschrift*, 1924, vol. 25, p. 169.
11. Mityushov Ye. A., Held P.V., Adamescu P.A. *Obobshchennaya provodimost i uprugost mikroneodnorodnykh geterogennykh materialov* [Generalized conductivity and elasticity of microheterogeneous heterogeneous materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1998, 143 p. (In Russian).
12. Karslow H.S. *Teoriya teploprovodnosti* [Theory of heat conduction]. Moscow, Gosteorizdat Publ., 1947, 288 p. (In Russian).
13. Stepashkina A.S., Rymkevich P.P., Kotskovich A.V., Altukhov A.I. Heat distribution with structure in solid states. *Fizika i mekhanika materialov*, 2017, vol. 31, pp. 75–77. (In Russian).

AUTHORS

Stepashkina Anna, Ph. D., lecturer, Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, 67A, Bolshaya Morskaya St., Saint-Petersburg, 190000, Russian Federation, tel.: +7 (921) 789-13-96, e-mail: stepashkina.anna@yandex.ru.

Egorov Mikhail, Ph. D., assistant professor, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya St., Saint-Petersburg, 195251, Russian Federation, tel.: +7 (911) 931-75-36, e-mail: egorov@gmail.com.

Tselms Roman, Ph. D., assistant professor, Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, 67A, Bolshaya Morskaya St., Saint-Petersburg, 190000, Russian Federation, tel.: +7 (921) 585-49-26, e-mail: Tselms_rn@pochta.tvoe.tv.

Mishura Tamara, Ph. D., assistant professor, Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, 67A, Bolshaya Morskaya St., Saint-Petersburg, 190000, Russian Federation, tel.: +7 (952) 248-99-19, e-mail: t_mishura@mail.ru.