

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. В. Никитин, А. Ю. Бачурина

Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, г. Гродно, Беларусь

Предложен численный метод расчета для нахождения эффективного коэффициента теплопроводности композиционной системы. Суть метода состоит в непосредственном решении уравнения теплопроводности с учетом граничных и начальных условий конечно-разностными методами. Рассмотрена модель наполненного полимера. Показано, что использование численных методов для нахождения эффективной теплопроводности композиционной системы позволяет производить расчеты для различных распределений наполнителя в матрице, что делает возможным учесть влияние структуры на тепловые свойства композита, а также наличие граничного слоя. Произведены численные расчеты и выполнено их сравнение с экспериментальными данными.

В данной работе предложен численный метод расчета эффективного коэффициента теплопроводности наполненной полимерной системы, в котором учитывается структура распределения частиц наполнителя, а также взаимодействие матрицы и наполнителя введением промежуточного граничного слоя.

Композиционная система, теплопроводность которой нужно рассчитать, моделируется в виде куба, разбитого на ячейки [1; 2]. Каждая ячейка может быть заполнена либо материалом матрицы, либо материалом наполнителя (рис. 1).

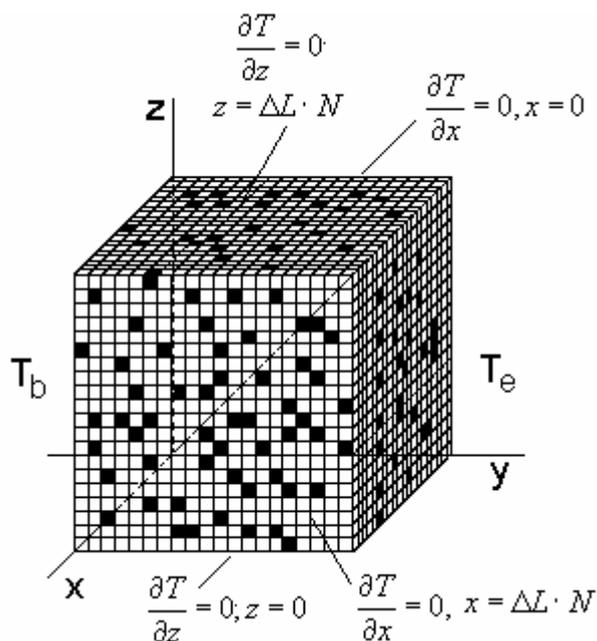


Рис. 1. Модель бинарного композита

На противоположных боковых гранях этого куба задаются различные температуры. В результате вдоль одного из направлений создается температурный градиент. Тепловой поток через остальные грани куба отсутствует. Далее необходимо решать уравнение теплопроводности для полученной системы, чтобы найти температурное поле и общий тепловой поток q . Эффективный коэффициент теплопроводности определяется по формуле

$$\lambda = \frac{qL}{T_2 - T_1},$$

где λ – эффективный коэффициент теплопроводности, L - длина ячейки куба, вдоль которой создан градиент температуры, $T_2 - T_1$ - разность температур противоположных граней.

Изменение температуры в веществе с течением времени описывает дифференциальное уравнение теплопроводности. Оно имеет следующий вид:

$$c(p)\rho(p)\frac{\partial T}{\partial \tau} = \nabla[\lambda(p)\nabla T], \tau > 0, p \in \Omega, \quad (1)$$

где $p = \{x_1, x_2, x_3\}$ обозначает координаты декартовой системы координат, $c(p)$ – теплоемкость в данной точке пространства, $\rho(p)$ – плотность в данной точке пространства, T – температура, τ – время, $\lambda(p)$ – коэффициент теплопроводности в данной точке пространства, $\Omega = \Omega(x_1, x_2, x_3)$ – конечная пространственная область, ∇ – оператор Гамильтона.

Будем решать нестационарное уравнение теплопроводности (1) методом конечных разностей [3]. Суть данного метода состоит в следующем. Заменяем область непрерывного изменения аргументов Ω искомой функции T некоторым конечным множеством точек, лежащих в этой области. Это множество назовем разностной сеткой, сами точки – узлами сетки, а функции, определенные тем или иным способом на этой сетке, – сеточными функциями. Дифференциальный оператор, входящий в уравнение, заменим некоторым разностным оператором, а также сформулируем разностный аналог для краевых условий и начальных данных.

В результате такой замены получим систему алгебраических уравнений, называемых еще разностной схемой. Решая полученную алгебраическую систему, найдем приближенное (разностное) решение в узлах сетки.

При переходе от непрерывной среды к некоторой ее дискретной модели естественно требовать, чтобы для описываемого физического процесса выполнялись законы сохранения. Схемы, для которых данное требование выполняется, называются консервативными. При построении разностного аналога для дифференциальных операторов, входящих в уравнение (1) был использован интегро-интерполяционный метод. Суть метода состоит в следующем. Область изменения независимых переменных разбивается на элементарные ячейки. Затем исходное дифференциальное уравнение интегрируют по ячейке и приходят к интегральным соотношениям. Интегралы и производные, входящие в эти соотношения, заменяются разностными отношениями так, чтобы не нарушались законы сохранения. Для одномерного случая получим следующую разностную аппроксимацию:

$$\begin{aligned} \frac{u_k^{i+1} - u_k^i}{\eta} &= \frac{1}{2c_k \rho_k h} \left[\lambda_{k+1/2} \frac{u_{k+1}^{i+1} - u_k^{i+1}}{h} - \lambda_{k-1/2} \frac{u_k^{i+1} - u_{k-1}^{i+1}}{h} \right] + \\ &+ \left(\lambda_{k+1/2} \frac{u_{k+1}^i - u_k^i}{h} - \lambda_{k-1/2} \frac{u_k^i - u_{k-1}^i}{h} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где u_k^i – температура в момент времени t в k -ом узле сетки, u_k^{i+1} – температура в момент времени $t + \eta$, η – временной шаг, h – шаг сетки (расстояние между соседними узлами сетки), λ_k – теплопроводность в k -ом узле сетки.

Полученная схема (2) содержит в каждом уравнении несколько неизвестных значений функции на новом временном слое; подобные схемы называются неявными. Для получения u_k^{i+1} необходимо решать одновременно всю систему линейных уравнений. Для ее решения используется метод прогонки.

Для реализации поставленной задачи в трехмерном случае используются экономичные неявные схемы, основанные на расщеплении пространственного оператора по координатам. Мы использовали локально-одномерные схемы. Для решения каждого разностного уравнения схемы используется метод прогонки. На промежуточных слоях полученная система разностных уравнений не аппроксимирует исходную задачу. Погрешности аппроксимации промежуточных слоев суммируются и компенсируются так, что на целом слое аппроксимация есть. При этом разностное решение следует сравнивать с точным только на целых слоях. Говорят, что имеет место суммарная аппроксимация.

Рассмотрим модель наполненного полимера [4; 5]. В такой системе происходит определенное взаимодействие между частицами наполнителя и полимерной матрицей. В результате этого взаимодействия вблизи поверхности твердой фазы образуется граничный слой, свойства которого отличны от свойств полимера в объеме. В наполненной полимерной системе нет резкого перехода от объемных свойств наполнителя к объемным свойствам матрицы. Имеется граничный слой, свойства которого анизотропны и по мере удаления от поверхности изменяются немонотонно. Следует отметить, что различные методы определения толщины поверхностного слоя могут давать разные значения для одной и той же системы, так как эффективная толщина зависит от рассматриваемого свойства. Таким образом, схематически структуру наполненного полимера можно описать с помощью модели, состоящей из трех элементов: наполнителя, связующего и граничного слоя.

В ходе изготовления дисперсно-наполненных полимерных композитов всегда происходит агрегация частиц порошка исходного наполнителя в более или менее крупные агрегаты частиц. В последние годы предложена новая трактовка структуры дисперсно-наполненных полимерных композитов, которая рассматривает ее как сочетание двух фракталов – каркаса частиц наполнителя и полимерной матрицы [6].

На рис. 2 представлены расчетные и экспериментальные данные эффективного коэффициента теплопроводности композиции политетрафторэтилен - медь при объемных концентрациях 0,4-3%, а на рис. 3 – при концентрациях 4,4-13%.

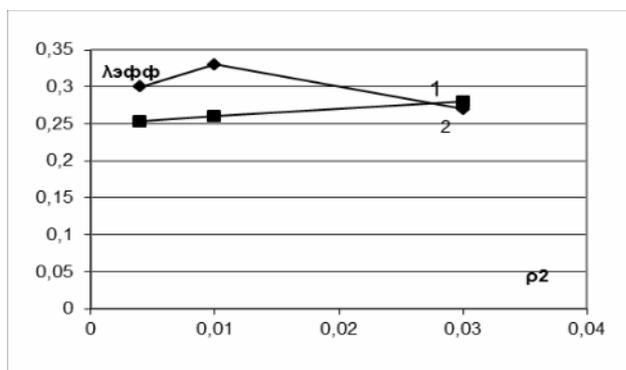


Рис. 2. Эффективный коэффициент теплопроводности композиции политетрафторэтилен - медь при объемных концентрациях 0,4-3% (1 – эксперимент, 2 - расчет).

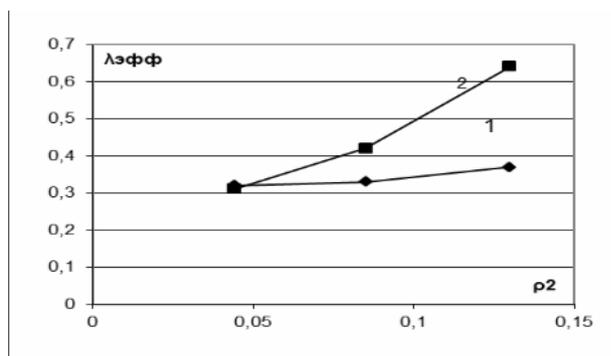


Рис. 3. Эффективный коэффициент теплопроводности композиции политетрафторэтилен - медь при объемных концентрациях 4,4-13% (1 –эксперимент, 2 - расчет).

Численные расчеты проводились для случайного распределения наполнителя в матрице и без учета контактного сопротивления на границе раздела фаз. Вычисленная в этом случае эффективная теплопроводность определяется значениями теплопроводностей полимера и наполнителя, а также объемной концентрацией включений. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает значительное их расхождение. Это говорит о том, что в структурной модели необходимо учесть дополнительные факторы.

Анализ экспериментальных зависимостей эффективной теплопроводности от объемной концентрации наполнителя позволяет выделить области концентраций, для которых поведение эффективной теплопроводности качественно отличается. При очень малых объемных концентрациях (до 1%), когда аддитивный вклад наполнителя настолько незначителен, что им можно пренебречь, теплопроводность системы в зависимости от концентрации возрастает значительно больше, нежели показывает численный расчет. В области концентраций 1-10% результаты эксперимента совпадают с результатами расчета в пределах небольшой погрешности. Дальнейшее увеличение объемной концентрации наполнителя приводит к росту эффективной теплопроводности композиционной системы, однако результаты численного расчета значительно превосходят данные, полученные экспериментальным путем.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов необходимо учитывать особенности структуры полимера. В кристаллизующемся полимере существуют различные упорядоченные надмолекулярные структуры, соединенные между собой проходными цепями различной длины. Малые добавки дисперсных частиц могут вызывать упорядочение прилегающих к ним полимерных слоев [7]. Таким образом, в области низких концентраций на эффективную теплопроводность наполненных полимеров оказывает влияние модифицирующее действие дисперсных частиц, а не их теплопроводность. Для исследования тепловых свойств полимеров исходную матрицу можно рассматривать как композиционную систему, состоящую из кристаллических и аморфных областей. В этом случае необходимы модели, позволяющие корректно оценить соотношение между значениями коэффициентов теплопроводностей подобных областей.

Так как в рассматриваемых нами композиционных системах теплопроводность наполнителя значительно превышает теплопроводность матрицы, то в случае высоких объемных концентраций наполнителя эффективная теплопроводность подобной системы должна значительно возрастать, что и следует из численных результатов. Однако эксперимент показывает, что эффективная теплопроводность наполненного полимера увеличивается весьма незначительно. Это можно объяснить следующими факторами: разрыхлением структуры связующего, взаимодействием частиц наполнителя через тонкие прослойки полимерной матрицы; ростом числа дефектов в виде пустот, наполненных воздухом. Таким образом, экспериментальные данные показывают (отсутствие монотонной

зависимости теплопроводности от концентрации), что механизмы влияния матрицы и наполнителя на теплопроводность различны при разных концентрациях.

При выборе структурной модели наполненного полимера необходимо учитывать следующие факторы: агрегацию частиц наполнителя, модификацию граничных слоев полимера под влиянием поверхности наполнителя, разрыхление связующего вблизи поверхности наполнителя.

Для объемных концентраций наполнителя, превышающих 7,5 %, предложена модификация структурной модели с учетом разрыхления связующего (рис. 4). Будем считать, что вокруг каждой из частиц наполнителя имеется слой полимера с воздушными пустотами. Теплопроводность подобного элемента рассчитывается с помощью изложенного выше численного метода. Тогда композит будем представлять состоящим из ячеек двух типов: ячеек с теплопроводностью полимера и ячеек с теплопроводностью этого элемента.

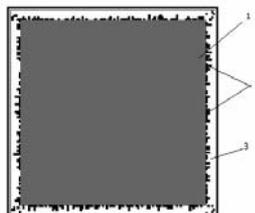


Рис. 4. Схема расчетной ячейки (1 – наполнитель, 2 – воздушные включения, 3 - полимер)

Теплопроводность модельной ячейки зависит от двух параметров: толщины граничного слоя и пористости этого слоя. Перенормировка объемной концентрации наполнителя ρ_2 в объемную концентрацию ячеек с наполнителем ρ осуществляется по формуле:

$$\frac{1}{\rho} = p + \left(\frac{r}{r + dr} \right)^3 \left(\frac{1}{\rho_2} - p \right),$$

где p – это пористость слоя, r – радиус частицы, dr – толщина слоя. Изменяя параметр dr/r в пределах от 0,1 до 1 и параметр p в пределах от 0 до 0,8 были рассчитаны теплопроводности модельных ячеек. Затем, для всех полученных значений был произведен пересчет теплопроводности композиционной системы. Хорошее согласие между численными и экспериментальными данными получается при следующих параметрах слоя: толщина слоя принимается равной 0,1 от размера частицы, а пористость - 0,2.

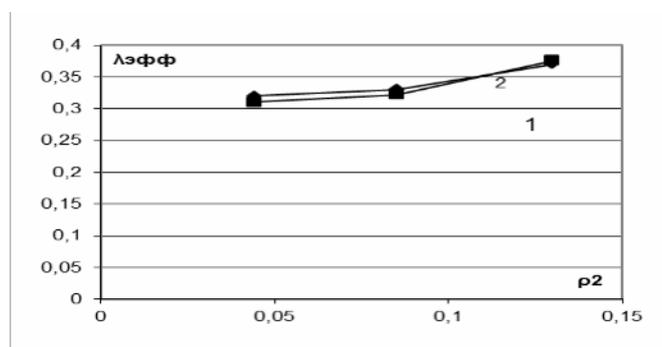


Рис. 5. Эффективный коэффициент теплопроводности композиции политетрафторэтилен - медь при объемных концентрациях 4,4-13% (1 –эксперимент, 2 - расчет). Расчет произведен для следующих параметров: $p = 0,2; dr / r = 0,1$.

Заключение. Прогнозирование эффективной теплопроводности наполненных полимерных систем требует знания не только тепловых свойств исходных компонентов, но также ряда других факторов. Первостепенное значение имеет при этом изучение структурных изменений, происходящих в композите. Весьма важным с этой точки зрения представляется разработка модели наполненного полимера, а также моделирование граничных слоев, которые оказывают весьма существенное влияние на свойства наполненной полимерной композиционной системы. Необходимо учитывать, что механизмы влияния матрицы и наполнителя на теплопроводность различны при разных концентрациях. Управление свойствами в первую очередь должно обеспечиваться не увеличением концентрации, а увеличением модифицирующего действия наполнителя (за счет дисперсности и других факторов).

Литература

1. Никитин Д.А. Моделирование структуры композиционных систем и расчет их коэффициента теплопроводности // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2004. Т. 9, № 2. С. 11–15.
2. Бачурина А.Ю., Никитин А.В. Численный метод расчета коэффициента теплопроводности композиционной системы // *Вестник Гродн. гос. ун-та. Сер. 2, Математика. Физика. Информатика, вычислительная техника и управление. Биология*. 2010. №2. С.93–99.
3. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983. 616 с.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров М.: Химия, 1977. 304 с.
5. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель: ИММС НАНБ, 1999. 164 с.
6. Козлов Г.В., Мирзоев Р.С., Липатов Ю.С. Агрегация частиц наполнителя в полимерных композитах: анализ в рамках моделей необратимой агрегации // *Механика композитных материалов*. 2002. Т. 38, № 2. С. 253–260.
7. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наук. думка, 1980.