

ВЛИЯНИЕ ПУЛЬСИРУЮЩЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Новиков А.П., ¹Попов В.М., ¹Лушникова Е.Н.

¹ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», Воронеж, Россия (394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8) e-mail: etgvglta@mail.ru

Рассматривается проблема получения полимерных композиционных материалов повышенной теплопроводности. Предложен метод модифицирования дисперснонаполненных полимерных композиций путем воздействия на них пульсирующим магнитным полем. Экспериментальными исследованиями показано повышение коэффициента теплопроводности эпоксидной композиции с дисперсными наполнителями ферромагнитной природы при обработке пульсирующим магнитным полем напряженностью до $24 \cdot 10^4$ А/м и периодом импульсов до 10 Гц. Установлено влияние природы наполнителя на теплопроводность образцов в отвержденном состоянии. Полученный эффект повышения теплопроводности композиции, обработанной в пульсирующем магнитном поле, объясняется образованием более плотно упакованных теплопроводящих цепочек из частиц наполнителя. Наряду с теплопроводностью исследовалось влияние пульсирующего магнитного поля на механические свойства обработанных полимеров. Установлено значительное повышение микротвердости, модифицированной в пульсирующем магнитном поле отвержденной наполненной полимерной композиции.

Ключевые слова: полимерная композиция, наполнитель, напряженность магнитного поля, дисперсность, теплопроводность, микротвердость.

INFLUENCE OF PULSING MAGNETIC FIELD ON THERMAL CONDUCTIVITY OF DISPERSED FILLED POLYMER MATERIALS

¹Novikov A.P., ¹Popov V.M., ¹Lushnikova E.N.

¹FSBEI HPE "Voronezh State Academy of Forestry and Technologies", Voronezh, Russia (394087, Voronezh, 8, Timiryazeva str) e-mail: etgvglta@mail.ru

The problem of production of polymer composite materials with increased thermal conductivity is examined. A method of modifying of dispersed filled polymer compositions by impact on them by pulsed magnetic field is suggested. Experimental studies have shown increase in the coefficient of thermal conductivity of epoxy composition with dispersed fillers of ferromagnetic nature when processing in pulsed magnetic field with the strength up to $24 \cdot 10^4$ A / m and pulse period of up to 10 Hz. The influence of nature of the filler on thermal conductivity of the samples in the cured state is defined. The resultant effect of increasing thermal conductivity of composition treated in pulsating magnetic field is due to the formation of more closely packed heat-conducting chains of filler particles. Along with the thermal conductivity, the influence of pulsed magnetic field on the mechanical properties of the treated polymers has been studied. Significant increase of microhardness of modified in a pulsating magnetic field cured filled composition is defined.

Keywords: polymer composition, filler, magnetic field strength, dispersion, thermal conductivity, microhardness.

На современном этапе развития техники, когда недостаток сырьевых ресурсов стал реальностью, использование композиционных материалов в различных производствах приобретает исключительно важное значение. Особое место в номенклатуре композиционных материалов занимают композиты на полимерной матрице, или полимерные композиционные материалы (ПКМ). Для увеличения диапазона использования ПКМ в различных областях техники требуется разработка технологий по их модификации, созданию ПКМ с заранее заданными во многих случаях специфическими свойствами.

Так, при использовании ПКМ в технических системах, работающих в режиме повышенных тепловых нагрузок, необходимо направленное придание им более высокой теплопроводности, чем обычный полимер.

Традиционным считается способ повышения теплопроводности полимеров путем введения в полимерную матрицу дисперсного наполнителя металлической природы [1]. Однако эффективность этого метода даже при большой концентрации наполнителя ограничена. Кроме этого, изделия из наполненных ПКМ значительно уступают по прочности изделиям из ненаполненных ПКМ.

Более перспективными представляются методы, в основу которых положено воздействие на неотвержденную дисперснонаполненную полимерную композицию магнитным или электрическим полем [4; 5]. Воздействие физических полей приводит к образованию цепочечных структур из частиц наполнителя, повышающих теплопроводность ПКМ. Однако, как свидетельствуют фотографии магнитообработанных образцов, полученные в ходе электронномикроскопических исследований на растровом микроскопе Jeolіo 6380 Lf (рисунок 1), образовавшиеся цепочки имеют разрывы, заполненные малотеплопроводным полимером. Отсюда напрашивается вывод, что имеется возможность создания цепочечных структур из непосредственно контактирующих между собой частиц наполнителя, что должно повысить теплопроводность всей рассматриваемой системы.

Для реализации такой задачи предлагается проводить обработку образцов из дисперснонаполненной композиции более интенсивно воздействующим, а именно пульсирующим магнитным полем. На установке, ранее применявшейся для обработки полимеров в постоянном магнитном поле, устанавливался блок управления длительностью и скважностью импульсов. Модернизированный вариант установки позволяет создавать пульсирующее поле с индукцией от $3 \cdot 10^4$ до $24 \cdot 10^4$ А/м с периодом импульсов от 1 до 10 Гц.

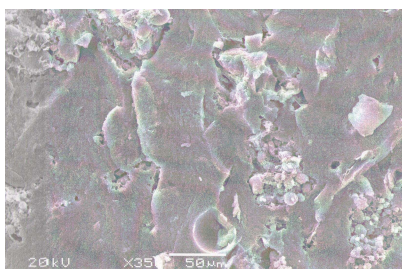


Рисунок 1. Фотография структуры магнитообработанной полимерной композиции на основе смолы ЭДП, отвердителя ПЭПА, пластификатора ДБФ и порошка ПЖВ концентрацией 30% от объема смолы. Напряженность магнитного поля $H = 12 \cdot 10^4$ А/м.

В качестве образцов изготавливались полимерные прокладки диаметром 30 мм и толщиной 1...1,5 мм. Заранее приготовленная полимерная композиция на основе эпоксидной смолы ЭДП с отвердителем – полиэтиленполиамином (ПЭПА) и пластификатором –

дибутилфталатом (ДБФ) в количестве 10 м.ч. от массы смолы с железным порошком ферромагнитной природы ПЖВ с дисперсностью частиц $10^{-4} \dots 10^{-5}$ м заданной концентрации заливалась во фторопластовую кювету, которая затем располагалась в рабочей ячейке с нагревателем между полюсами электромагнита. Температура в рабочей ячейке поддерживалась на уровне 60 °С. Обработку пульсирующим магнитным полем проводили в течение 5 мин во всем диапазоне напряженности магнитного поля. Дальнейшую обработку осуществляли в постоянном магнитном поле при той же температуре в течение одного часа. После этого кювету с частично отвержденной композицией для ее окончательной полимеризации подвергали конвективной термообработке в течение 4 часов при температуре 90...100 °С. Полученная заготовка затем извлекалась из формы и после суточной выдержки при комнатной температуре подвергалась чистовой механической обработке торцевых поверхностей до размеров по диаметру 30 мм и толщине 1...1,5 мм. Приготовленные подобным способом образцы затем исследовались на теплопроводность. Для этих целей применялась модернизированная установка, функционирующая в режиме нестационарного теплового потока. В основу способа определения коэффициента теплопроводности λ приготовленных образцов положен метод двух температурно-временных интервалов [2].

Полученные в процессе исследований данные по теплопроводности для эпоксидной композиции с железным порошком ПЖВ в зависимости от напряженности магнитного поля и периода импульсов при различной концентрации наполнителя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в пульсирующем магнитном поле полимерных прокладок от напряженности магнитного поля и периода импульсов при различной концентрации наполнителя в виде железного порошка ПЖВ с дисперсностью частиц 26...38 мкм.

Концентрация наполнителя С в % от объема смолы	Период импульсов, Гц	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·К при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
		2	5	9,5	15	24	27
10	0	0,25	0,33	0,45	0,51	0,54	0,6
20	0	0,35	0,43	0,48	0,55	0,58	0,62
30	0	0,4	0,52	0,56	0,58	0,62	0,64
40	0	0,46	0,55	0,59	0,6	0,67	0,69
10	4	0,27	0,4	0,51	0,58	0,64	0,67
20	4	0,39	0,46	0,58	0,62	0,69	0,72
30	4	0,48	0,56	0,64	0,67	0,72	0,74
40	4	0,51	0,62	0,65	0,7	0,75	0,76
10	10	0,29	0,42	0,56	0,61	0,68	0,72
20	10	0,43	0,46	0,62	0,67	0,72	0,76
30	10	0,51	0,58	0,68	0,72	0,75	0,81
40	10	0,55	0,64	0,72	0,76	0,8	0,84

Как видно из табл. 1, воздействие постоянным магнитным полем на неотвержденную полимерную прослойку с наполнителем ПЖВ сопровождается ростом её коэффициента теплопроводности с повышением напряженности поля. Как отмечалось выше, этот эффект имел место для различных полимерных композиций и наполнителей при воздействии только постоянным магнитным полем. В данном случае применение дополнительного пульсирующего магнитного поля заметно повышает теплопроводность полимерных прокладок по сравнению с воздействием только постоянным магнитным полем. Такой характер формирования теплофизических свойств обработанного в пульсирующем магнитном поле полимерного материала можно объяснить структурным изменением, когда в полимерной матрице образуются более плотно упакованные цепочки из частиц наполнителя.

Для подтверждения выдвинутого положения о структурных изменениях в дисперснонаполненной полимерной композиции и установлении влияния природы наполнителя проведены исследования эпоксидной композиции с более высокотеплопроводным наполнителем в виде никелевого порошка ПНК. Результаты проведенных исследований на образцах из композиции ЭДП+ПЭПА+ДБФ и ПНК различной концентрации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в пульсирующем магнитном поле полимерных прокладок от напряженности магнитного поля и периода импульсов при различной концентрации наполнителя в виде никелевого порошка ПНК с дисперсностью частиц 28...39 мкм

Концентрация наполнителя С в % от объема смолы	Период импульсов, Гц	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·К при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
		2	5	9,5	15	24	27
10	0	0,27	0,36	0,48	0,54	0,6	0,65
20	0	0,43	0,46	0,54	0,6	0,64	0,7
30	0	0,46	0,54	0,6	0,67	0,69	0,73
40	0	0,51	0,57	0,65	0,69	0,73	0,78
10	4	0,29	0,43	0,54	0,61	0,68	0,71
20	4	0,45	0,5	0,63	0,67	0,72	0,75
30	4	0,5	0,58	0,67	0,71	0,78	0,8
40	4	0,53	0,64	0,7	0,78	0,83	0,86
10	10	0,32	0,44	0,61	0,65	0,71	0,75
20	10	0,48	0,49	0,67	0,71	0,75	0,81
30	10	0,52	0,61	0,72	0,76	0,81	0,87
40	10	0,55	0,67	0,76	0,81	0,87	0,92

Из сравнения опытных данных по таблицам 1 и 2 видно, что более теплопроводный никелевый порошок позволяет создавать полимерные прокладки после обработки в пульсирующем магнитном поле большей теплопроводности, чем прокладки с железным порошком. Таким образом, для получения ПКМ более высокой теплопроводности следует использовать дисперсные наполнители ферромагнитной природы из металлов с большим коэффициентом теплопроводности.

Таблица 3

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в пульсирующем магнитном поле полимерных прокладок от напряженности магнитного поля и периода импульсов при различной концентрации наполнителя ПНК и его дисперсности

Концентрация наполнителя С в % от объема смолы	Приведенный диаметр частиц \bar{d} , мкм	Период импульсов, Гц	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·К при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м					
			2	5	9,5	15	24	27
10	12...16	4	0,26	0,41	0,52	0,58	0,65	0,68
20	12...16	4	0,43	0,49	0,61	0,64	0,7	0,71
30	12...16	4	0,48	0,55	0,66	0,67	0,74	0,77
10	28...39	4	0,29	0,43	0,54	0,61	0,68	0,71
20	28...39	4	0,45	0,5	0,63	0,67	0,72	0,75
30	28...39	4	0,5	0,58	0,67	0,71	0,78	0,8
10	53...64	4	0,32	0,46	0,56	0,63	0,7	0,74
20	53...64	4	0,48	0,54	0,66	0,69	0,75	0,79
30	53...64	4	0,54	0,61	0,71	0,74	0,84	0,86
10	12...16	10	0,29	0,42	0,58	0,62	0,68	0,73
20	12...16	10	0,45	0,48	0,65	0,67	0,72	0,77
30	12...16	10	0,5	0,57	0,67	0,73	0,77	0,82
10	28...39	10	0,32	0,44	0,61	0,65	0,71	0,75
20	28...39	10	0,48	0,49	0,67	0,71	0,75	0,81
30	28...39	10	0,52	0,61	0,72	0,76	0,81	0,87
10	53...64	10	0,36	0,58	0,67	0,69	0,76	0,81
20	53...64	10	0,51	0,61	0,72	0,75	0,81	0,92
30	53...64	10	0,56	0,7	0,77	0,81	0,87	0,99

Определенный практический интерес представляет вопрос о возможном влиянии дисперсности наполнителя на формирование теплопроводящих структур в дисперснонаполненных полимерах при воздействии пульсирующим магнитным полем. Для ответа на этот вопрос были проведены исследования на эпоксидном полимере с наполнителем ПНК с приведенным диаметром частиц $\bar{d} = 12...16$ мкм, $28...39$ мкм и $53...64$ мкм. Полученные в процессе исследований данные по теплопроводности полимерных прокладок приведены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 данные проведенных опытов позволяют сделать следующий вывод. Увеличение размера частиц наполнителя, в данном случае никелевого порошка,

приводит к повышению коэффициента теплопроводности обработанной в пульсирующем магнитном поле наполненной полимерной прокладки. Этот эффект можно объяснить, во-первых, уменьшением числа контактов между частицами наполнителя и, следовательно, снижением влияния суммарного контактного термосопротивления [6] и, во-вторых, снижением этого же термосопротивления за счет более плотного контактирования частиц наполнителя между собой при увеличении силы их магнитного взаимодействия из-за повышения массы частиц [3].

Как отмечалось ранее, повышение концентрации металлических наполнителей для увеличения теплопроводности полимеров негативно сказывается на механических свойствах ПКМ. Естественно возникает необходимость в исследовании вопроса о влиянии предлагаемой технологии повышения теплопроводности дисперснонаполненных ПКМ на прочность получаемого материала.

Таблица 4

Зависимость микротвердости образцов от напряженности и периода импульсов магнитного поля

Напряженность магнитного поля $H \cdot 10^{-4}$, А/м	Период импульсов	Концентрация наполнителя в % от объема смолы	Микротвердость τ , кг/мм ²
0	0	0	10,4
0	0	20	9,6
0	0	30	9,1
10,8	0	20	10,6
10,8	4	20	11,8
10,8	10	20	12,2
24	0	20	13,8
24	4	20	14,5
24	10	20	15,2

В табл. 4 представлены результаты специальных исследований по зависимости микротвердости образцов из обработанной в пульсирующем магнитном поле композиции на основе смолы ЭДП, отвердителя ПЭПА и наполнителя ПНК с приведенным диаметром частиц $\bar{d} = 14,1-16,2$ мкм от напряженности и периода импульсов магнитного поля.

Изготавливались образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Микротвердость образцов измерялась на приборе ПМТ-3. Каждое отдельное значение микротвердости является усредненным значением из 10 отпечатков.

Из табл. 4 следует, что при воздействии магнитным полем на образцы из неотвержденной полимерной композиции микротвердость отвержденных образцов растет, и особенно интенсивно при использовании пульсирующего магнитного поля. Можно полагать, что

возрастание прочности обработанного в пульсирующем магнитном поле наполненного полимера связано с упорядоченной перестройкой структуры полимера.

Полученные в процессе проведенных исследований результаты дают основания предлагать разработанную технологию для практического применения на производствах, специализирующихся на изготовлении полимерных композиционных материалов специального назначения.

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

Список литературы

1. Айбиндер С.Б. Влияние наполнителя 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. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные материалы / В.Е. Гуль, Л.Н. Царский. - М. : Химия, 1968. – 240 с.
4. Попов В.М. Влияние магнитного и электрического полей на теплопроводность клеевых прослоек на основе наполненных полимерных композиций / В.М. Попов, А.П. Новиков, А.Н. Швырев, И.Ю. Кондратенко, М.Н. Остроушко // Матер. IV Российской национ. конф. по теплообмену. – М. : Изд. МЭИ. – 2006. – Т. 7. – С. 312–314.
5. Попов В.М. Метод повышения теплопроводности тонкослойных полимерных материалов / В.М. Попов, А.П. Новиков, И.Ю. Кондратенко // Матер. III Российской национ. конф. по теплообмену. – М. : Изд. МЭИ. – 2002. – Т. 7 – С. 224–225.
6. Попов В.М. Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений. – М. : Энергия, 1971. – 214 с.

Рецензенты:

Шишацкий Ю.И., д.т.н., профессор, профессор кафедры теплоэнергетики ФГБОУ ВПО «ВГУИТ», г. Воронеж.

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