

УДК 675.5:620.192.41:678.046.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ-НИТРИДОВ И КАРБИДОВ

**Х.С. АЛИЕВ, М.А. КУРБАНОВ, А.О. ОРУДЖЕВ,
М.Г. ШАХТАХТИНСКИЙ**

*Институт физики АН Азербайджана
370143, г. Баку, пр.Г. Джавида 33.*

Приведены результаты исследования теплопроводности композита полимер-нитриды и карбиды металлов. Показано, что заметное расхождение теоретических и экспериментальных значений теплопроводности в диспергированном полимере обусловлено переходом полимерной фазы между частицами наполнителя на приповерхностный слой и межфазными взаимодействиями. Показано, что величина барьера характеризует состояние границы раздела фаз, причем с увеличением межфазного взаимодействия и усовершенствованием структуры приповерхностного слоя величина потенциально го барьера уменьшается, а теплопроводность композита растет.

Широкие возможности уникальных сочетаний теплофизических, электрических, механических свойств и структуры полимеров и нитридов и карбидов металлов делают композиты на их основе эффективными материалами для создания теплопроводящих диэлектриков различных назначений. При этом важнейшее значение приобретает установление вклада структуры и электрофизических параметров отдельных фаз и явлений на границе раздела полимер (матрица) - частицы нитридов и карбидов металлов (диспергатор) в формировании теплопроводящих свойств композитов. Указанные зависимости, которые до настоящего времени мало изучены, представляют как теоретический, так и практический интерес, так как наличие их позволяет выявить механизм увеличения теплопроводности полимерных диэлектриков после диспергирования их частицами неорганических материалов, в частности полупроводников. Отметим, что наиболее примечательной чертой полимеров с дисперсными полупроводниковыми наполнителями является крайняя полярность практически всех физических свойств компонентов системы. Это, в свою очередь, порождает ряд теоретических и практических проблем, приобретающих все большее значение в физике и физической технологии полимерных композитов.

Целью данной работы является выявление особенностей теплопереноса в композиционных системах полимер-нитриды и карбиды ме-

таллов на основе изучения взаимосвязи между теплопроводностью и явлениями на границе раздела фаз.

В качестве матрицы использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Диспергаторами являлись частицы нитрида алюминия (AlN), нитрида бора (BN), нитрида титана (Ti_3N_4), нитрида кремния (Si_3N_4), карбонитрида титана ($TiCN$) и карбида титана (TiC). Образцы получены методом горячего прессования при температуре 433К и давлении 180 МПа по технологии, описанной в [1]. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром $15 \pm 0,1$ мм. Толщина образцов варьирована от 6 до 20 мм. Теплопроводность определена на установках ОТ-1 и ИТ- λ -400.

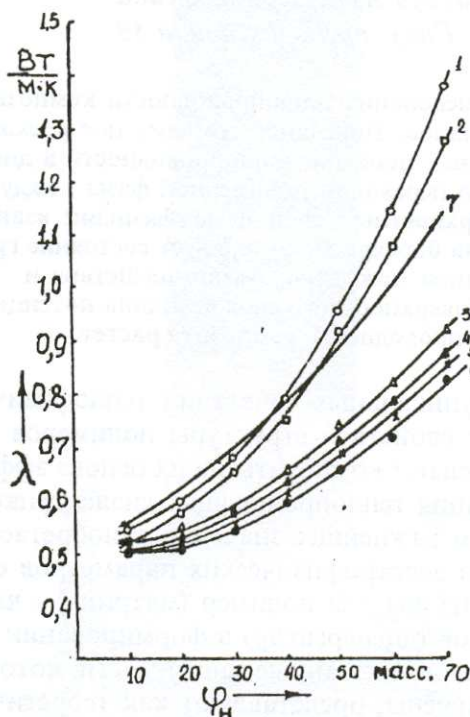


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) композитов от содержания (φ_n) наполнителя 1-ПЭВД- BN , 2-ПЭВД- AlN , 3-ПЭВД- Ti_3N_4 , 4-ПЭВД- Si_3N_4 , 5-ПЭВД- TiC , 6-ПЭВД- $TiCN$.

Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) композитов на основе ПЭВД-нитридов и карбидов металлов от содержания (φ_n) диспергаторов представлены на рис.1. Видно, что заметное увеличение λ диспергированного ПЭВД наблюдается при (φ_n) больше 30% масс. Более эффективными композитами являются ПЭВД- AlN и ПЭВД- BN .

Такие различия в значениях λ указанных композитов свидетельствуют о влиянии свойств наполнителя на теплоперенос в гетерогенной системе полимер-диспергатор. Отметим, что наиболее распространенное представление о характере теплопереноса базируется на учете теплопроводности образующих фаз [2]:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_n \frac{\lambda_H + 2\lambda_n - 2(1 - \varphi_n)(\lambda_n - \lambda_H)}{\lambda_H + 2\lambda_n + (1 - \lambda_n)(\lambda_n - \lambda_H)}$$

где φ_n и $(1 - \varphi_n)$ - содержания дисперсной и полимерной фаз, λ_n и λ_H - теплопроводность наполнителя и полимера соответственно. Использование этой формулы рассчитаны значения $\lambda_{\text{эфф}}$ композита ПЭВД-ВН для $\varphi_n = (10-70) \% \text{ масс}$ (рис.1, кривая 7). Видно, что экспериментальные и теоретические результаты совпадают только при низких наполнениях: $\varphi_n < 30 \% \text{ масс}$. Сравнение теплопроводности композитов на основе одного и того же полимера с различными наполнителями также показывает, что коэффициенты теплопроводности композитов не пропорциональны λ_n диспергаторов. Так, например,

$$\frac{\lambda_{\text{ВН}}}{\lambda_{\text{ТЭС}}} = \frac{300 \text{ Вт / МК}}{30 \text{ Вт / МК}} = 10 \quad \text{а для композитов на их основе}$$

$$\frac{\lambda_{\text{ПЭВД-ВН}}}{\lambda_{\text{ПЭВД-ТЭС}}} = \frac{1,4 \text{ Вт / МК}}{0,8 \text{ Вт / МК}} = 1,75. \quad \text{Видно, что отношения коэффициен-}$$

тов теплопроводности наполнителей (λ_n) и композитов на их основе не равны, что свидетельствует об определяющей роли полимерной приповерхностной фазы между частицами в теплопереносе диспергированного полимера. По нашему мнению, возникновение межфазного слоя и переход полимерной фазы в этот слой, а также отличие структуры граничного слоя от структуры полимерной матрицы являются главной причиной расхождения теоретических и экспериментальных результатов по теплопроводности композитов. Такому предположению способствуют следующие экспериментальные результаты.

1. Когда полимерная фаза переходит в межфазный слой, т.е. в слой, надмолекулярная и химическая структуры которого формируются под влиянием поверхности частиц диспергатора, теплопроводность композита заметно больше, чем теплопроводность исходного полимера λ (рис.1). Переход полимера на межфазный слой определен из температурных зависимостей ϵ , $\text{tg} \delta$ и электропроводности (σ) композитов. С увеличением содержания наполнителя (φ_n) в композите температурные максимумы указанных зависимостей сначала сдвигаются в сторону более высоких температур, а затем при $\varphi_n \geq 40 \% \text{ масс}$ стабилизируются. Стабилизация температуры максимума зависимос-

тей $\varepsilon=f(T)$, $tg\delta=f(T)$ и $lg\sigma=f(T)$ связана с переходом полимерной фазы между частицами на приповерхностный слой. Именно при этом наблюдается заметный рост коэффициента теплопроводности компози- тов (λ_k).

2. После перехода полимера на приповерхностный слой (например при $\varphi_n = 50\%$ массе) для композита ПЭВД-*BN* отношение $\lambda_k/\lambda_n=3.5$, а $\lambda_k/\lambda_H = 5 \cdot 10^{-3}$. Это показывает, что теплоперенос в композите посредством контакта частиц диспергатора отсутствует, а он целиком определяется состоянием границы раздела фаз. Действительно, если теплопроводность композита не определялась бы приповерхностным слоем (границей раздела фаз), то значение λ_k практически было бы равным λ_H , а это экспериментально не подтверждается.

Таким образом, анализ температурных зависимостей ε , $tg\delta$ и (σ) чувствительных к структуре полимерной фазы между частицами наполнителя, возникновению граничного слоя и росту его объема, а также полному переходу полимерной фазы на приповерхностный слой в зависимости от содержания нитридов и карбидов металлов в композите указывает на изменение релаксационного поведения макромолекул вследствие образования физико-химических связей между полимерными цепями и поверхностью частиц. В частности, повышение температуры фазового перехода, обнаруживаемое из температурных зависимостей ε , $tg\delta$ и (σ) с увеличением содержания наполнителя свидетельствует о заметном ограничении подвижностей цепей в результате образования дополнительных связей различной природы и изменения конформации макромолекул.

Состояние границы раздела фаз исследовано оценкой величины потенциального барьера φ_s . Высота потенциального барьера определена из зависимостей стационарного тока от напряжения и температуры. Очевидно, что φ_s зависит от реакционной способности фаз. Так, например, наличие полярных групп и галогенов в макромолекулах полимерной фазы допускает появление донорно-акцепторных связей с поверхностными атомами и молекулами частиц нитридов и карбидов металлов [2]. Существование таких химических связей несомненно приводит к уменьшению термического сопротивления границы раздела фаз. Реакционная способность неполярного порошкообразного полимера ПЭВД увеличена путем предварительной обработки его в условиях действия электрического разряда. ИК-спектры образцов из обработанного разрядом полимера показывают о появлении в цепи макромолекулы кислородсодержащих полярных групп : $C=O$; $C-O-C$; OH , $-C \begin{smallmatrix} O \\ | \\ H \end{smallmatrix}$ (рис. 2). Видно, что закономерность изменения этих групп в зависимости от времени обработки разрядом ($t_{об}$) практически совпадает с $\lambda=f(t_{об})$ (рис. 2, кривая 5).

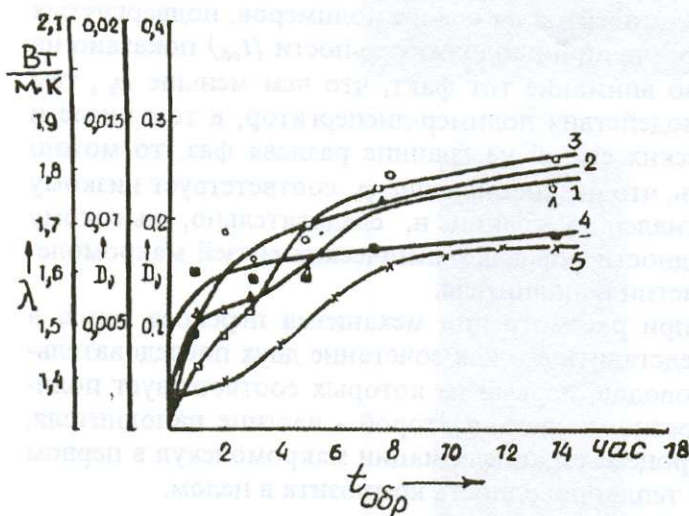


Рис.2. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и оптической плотности (D_ν) полос от времени обработки разряда. $U_{об} = 15 кВ$.
 1-1230 $см^{-1}$ (C-O-C); 2-1650 $см^{-1}$ (C=C); 3-1735 $см^{-1}$ (C=O);
 4-3380 $см^{-1}$ (OH); 5 - λ .

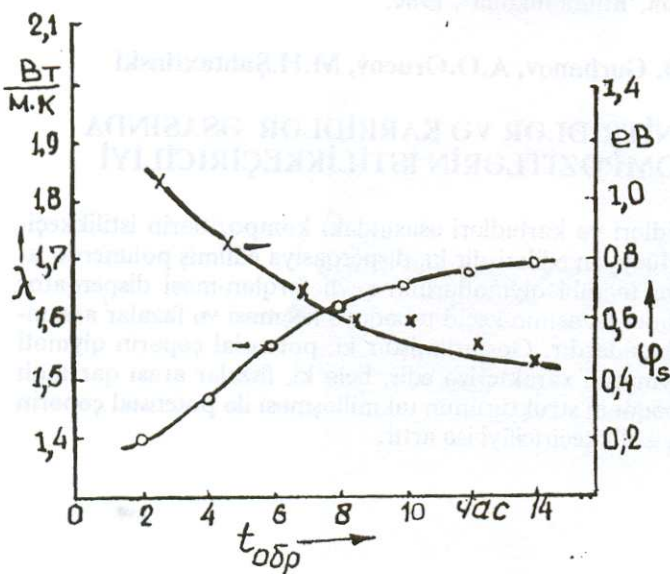


Рис.3. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) и величины потенциального барьера (ϕ_s) от времени обработки разряда.

Изменение величины потенциального барьера (φ_s) и коэффициента теплопроводности композитов на основе полимеров, подвергнутых воздействию разряда различной продолжительности ($t_{об}$) показано на рис.3. Если принять во внимание тот факт, что чем меньше φ_s , тем больше степень взаимодействия полимер-диспергатор, в том числе и больше число химических связей на границе раздела фаз, то можно определенно высказать, что низкое значение φ_s соответствует низкому термическому сопротивлению границ и, следовательно, высокому значению теплопроводности и физико-химических связей макромолекул с поверхностью частиц наполнителя.

Таким образом, при рассмотрении механизма переноса тепла в композите следует представить его как сочетание двух последовательно соединенных волноводов, первый из которых соответствует полимерному приповерхностному слою, а второй - частице наполнителя. Физико-химические процессы и конформации макромолекул в первом волноводе определяет теплопроводность композита в целом.

Литература

1. А.С. Джафаров, Н.К.Акперов, Х.С. Алиев. Теплопроводящие полимерные диэлектрик и их применение в народном хозяйстве Азербайджана. АЗНИИТИ, Баку, 1990, 34 с.
2. В.С. Колупаев. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов, "Вища школа", 1980.

H.S. Əliyev, M.Ə. Gurbanov, A.O.Orucov, M.H.Şahtaxtinski

POLİMERLƏR - NİTRİDLƏR VƏ KARBİDLƏR ƏSASINDA DİELEKTRİK KOMPOZİTLƏRİN İSTİLİKKEÇİRİCİLİYİ

Polimerlər-metal nitridləri və karbidləri əsəsindəki kompozitlərin istilikkeçiriciliyi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, disperqasiya edilmiş polimerdə istilikkeçiriciliyinin nəzəri və təcrübi qiymətlərinin xeyli fərqlən-məsi disperqator hissəcikləri arasındakı polimer fazasının keçid təbəqəyə keçməsi və fazalar arasındakı qarşılıqlı tə'sir ilə əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, potensial çəpərin qiyməti fazalar arası sərhəddin qiymətini xarakterizə edir, belə ki, fazalar arası qarşılıqlı tə'sir artdıqca və keçid təbəqənin strukturunun təkmilləşməsi ilə potensial çəpərin qiyməti azalır, kompozitin istilikkeçiriciliyi isə artır.

**Kh. S. Aliev, M.A. Kurbanov, A.O. Orudzhev
M.G.Shakhtakhtinskiy.**

**THERMAL CONDUCTION OF THE DIELECTRIC
COMPOSITES BASED ON THE POLYMERS-NITRIDES AND
CARBIDES.**

There have been given the results of thermal conductivity investigation of polymer-metal nitrides and carbides composites. It is shown that distinct divergence of theoretical and experimental values of thermal conductivity in dispersion polymer is caused by the transition of polymer phase between the filler particles on transition layer and the interphase interactions. The barrier quantity characterizes the phase boundary states and by the increasing of interphase interaction and improvement of structure of transition layer the potential barrier quantity decreases, but the thermal conductivity of composite increases.