

# 预测聚合物基复合材料导热系数方法研究进展

## Advancement of the Prediction Methods of Effective Thermal Conductivity of Polymer-based Composites

董其伍, 刘琳琳, 刘敏珊

(郑州大学 热能工程研究中心, 郑州 450002)

DONG Qi-wu, LIU Lin-lin, LIU Min-shan (Research Center for Thermal Energy Engineering of Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**摘要:** 用聚合物与高导热填料共混制得导热聚合物基复合材料应用在防腐和节能要求较高的换热场合, 符合换热设备新材料的要求; 而复合材料的等效导热系数预测比较复杂, 本文总结了预测聚合物基复合材料等效导热系数的各种方法, 包括傅里叶定律法、最小热阻力法、热阻网络法、逾渗理论方法和均匀化方法, 归纳了这些模型和方法的特点, 对应用这些模型和方法提出了参考性的建议。

**关键词:** 聚合物基复合材料; 导热系数; 综述

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)03-0078-04

**Abstract:** Thermal conductive polymer-based composites made by polymer and high thermal conductivity filler are applied in heat transfer equipments in which circumstance sets high requirements for corrosion and saving energy as new materials. But the prediction of effective thermal conductivity of polymer-based composites is complexed. Many prediction methods of thermal conductivity of polymer-based composites are introduced, it consists of Fourier law, equivalent resistance, resistance network, percolation theory and asymptotic homogenization. And their features are given. Also advices for their proper application are raised.

**Key words:** polymer-based composite; thermal conductivity; review

随着工业生产的日益发展, 对设备的防腐及节能的要求越来越高; 尤其在换热器、导热管等换热场合, 传统金属材料已经不能满足其耐腐蚀、高导热等要求; 因此寻求新的替代材料成为换热设备发展的方向之一。复合材料作为新的替代材料越来越引起人们的关注, 特别是用聚合物与高导热填料共混制得导热聚合物基复合材料, 与金属材料相比具有耐腐蚀, 质量轻, 易于加工和成本较低等优点, 近来成为人们关注的重点。

影响复合材料的等效导热系数的因素有各材料导热系数、材料微几何结构和各组分配比, 当组分和结构的不同时复合材料的等效导热系数会有不同函数的形式。已有众多学者对复合材料的导热性能进行了研究, 得出大量预测复合材料等效导热系数的方法, 包括热阻网络法、傅里叶定律算法、均匀化法、逾渗理论法等。

### 1 用已有的理论模型进行预测

预测导热系数的理论模型据其填充的导热材料不

同而有所不同。用于纤维填充复合材料<sup>[1-2]</sup>有 Rayleigh 经典模型、Springer-Tsai 和 Halpin 模型等; 早期的 Maxwell 和 Bruggeman 模型和现在应用较多的 Agari<sup>[4-6]</sup>模型则用于颗粒填充模型<sup>[3]</sup>, 关于这方面的报道, 文献[7-9]已做了很好的总结。

### 2 傅里叶定律算法<sup>[10]</sup>

对于一些复合材料结构可以看作是由有限个周期性胞体单元组成, 分析其整体性能时, 可以借助细观力学分析方法, 只需取其典型的胞体单元, 而由这些代表性的胞体单元分析得到复合材料的宏观等效特性。稳态热传导分析中, 温度和热流密度满足以下方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1)$$

$$q_i = -\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (2)$$

其中:  $\lambda_{ij}$  为热传导系数张量,  $T$  是温度标量,  $q_i$  是热流密度向量, 通过对胞体  $x_1 = 0$  和  $x_1 = L$  两边加载不同的温度, 同时在其他边上加载周期性边界条件, 如下所

示:

$$T|_{x_1=0} = T_0 + \Delta T, T|_{x_1=L} = T_0 \quad (3)$$

$$T|_{x_2=0} = T|_{x_2=D}, T|_{x_3=0} = T|_{x_3=H} \quad (4)$$

在以上边界条件下求解温度场方程, 即可得到温度和热流密度的分布, 复合材料胞体等效热传导系数张量可按如下方式计算:

$$q_i^{avg}|_{x_i=0} = -N \frac{\Delta T}{L} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5)$$

其中,  $q_i^{avg}|_{x_i=0}$  是  $x_i = 0$  处的平均热流向量。对于热传导系数的其他项, 可以通过分别在  $x_2 = 0$  和  $x_2 = D$  面上, 以及  $x_3 = 0$  和  $x_3 = H$  面上加载不同的温度, 然后用相同的方法求解。

Klett 等<sup>[11]</sup> 用傅里叶定律和有限元方法预测了碳复合材料的有效导热系数。梁基照和李锋华<sup>[12]</sup> 用傅里叶定律计算方法和有限元软件对中空微球填充聚丙烯复合材料单元中的热传递进行了有限元模拟, 并计算出等效导热系数  $\lambda$ 。殷勇<sup>[10]</sup> 和孙爱芳<sup>[13]</sup> 等基于傅里叶定律和有限元软件对聚四氟乙烯添加石墨复合材料的导热性能进行理论分析, 并与实验结果比较; 结果表明: 对添加相较于稀少的情况, 有限元数值模拟能较好地预测复合后材料的有效导热系数, 随着添加相含量的增加, 实验结果逐渐高于有限元预测, 且偏差呈上升趋势。

### 3 最小热阻力法<sup>[14]</sup>

最小热阻也称等效热阻( $R_e$ ), 是在物体内部传递热量时, 热流传递会沿着热阻力最小的通道, 相应通道的总热阻。热阻力( $\Delta T_r$ ) 是热流量  $q$  流过热阻为  $R$  的通道时消耗的温降, 定义为:

$$\Delta T_r = R \cdot q \quad (6)$$

对于具有  $n$  个并联通道的两个点, 不论每个通道的热阻如何, 其每个通道的热流  $q$  与热阻  $R$  的乘积都相等。此时  $n$  个通道的热流总和最大,  $n$  个通道的总热阻即等效热阻为最小。

根据傅里叶定律, 对于均质材料的热阻  $R$  可写作:

$$R = L/(A \cdot \lambda) \quad (7)$$

式中:  $L$  和  $A$  分别为热流通道的长度和面积,  $\lambda$  为通道材料的导热系数。

对于复合材料, 引入等效热阻( $R_e$ ) 和等效导热系数( $\lambda$ ), 根据上式可推得:

$$R_e = L/(A \cdot \lambda) \quad (8)$$

梁基照和刘冠生<sup>[15]</sup> 基于热阻力法则和比等效导热系数相等法则以及简单的传热模型分别建立了简化

的无机粒子填充聚合物复合材料传热的串联和并联模型, 导出相应的等效导热系数公式; 估算出碳酸钙填充聚苯硫醚复合材料的等效导热系数, 最后应用 ANSYS 软件对该体系传热过程进行二维有限元模拟; 结果表明模拟值和计算值较为接近。李明伟等<sup>[16]</sup> 采用最小热阻力法和比等效导热系数相等法, 推导出热障型复合材料等效导热系数公式; 并研究了  $Ni/ZrO_2$  系复合材料的等效导热系数随成分变化的规律, 将理论位和实测位进行了比较; 结果表明该理论对热障功能梯度材料的设计具有指导意义。曾群锋等<sup>[17]</sup> 基于等效阻力法则通过研究填料的含量和几何形状等因素对聚合物基复合材料导热率的影响规律, 建立了三相复合材料导热率的理论模型, 模型预测值与文献试验结果吻合较好。

### 4 热阻网络法

把热流量看作流量, 而导热系数、材料厚度和面积的组合则可以看作对应于流量的阻力, 假设填料均匀分布, 则材料内部可以看成是一个阻力网络, 温差则是驱动热量流动的位势函数。傅里叶方程可表示为: 热流量  $Q =$  温差  $\Delta T$ /热阻  $R$ , 热阻为  $\Delta x/KA$ 。这种关系与电路理论的欧姆定律完全相似。应用电模拟原理能解决包括串联热阻和并联热阻的复杂导热问题。对于串并联的热阻网络的导热问题, 一维热流方程式可以写为:

$$Q = \frac{\Delta T_{\text{总}}}{\sum R_i} \quad (9)$$

式中  $R_i$  是各种材料的热阻。

热阻网络法是求解复合材料热物理性质的一个较为有效的方法, 其特点是方法简单, 与实验一致性较好。Qiong-Gong Ning<sup>[18]</sup> 等人用热阻网络法对纤维编织复合材料的有效导热系数进行了分析。邹明清<sup>[19]</sup> 根据热阻网络法基本原理, 选用 G-S(圆柱-正方形)模型, 运用电模拟方法, 研究了复合材料在两种条件下(理想接触和存在接触热阻)横向热导率的分析表达式的推导。张海峰等<sup>[20]</sup> 借助计算机模拟复合材料的空间结构, 直接迭代求解热阻网络, 得到复合材料的导热系数; 与文献中实验数据的比较表明, 所述方法能够较好地预示颗粒弥散型复合材料的导热系数。

### 5 逾渗理论方法

逾渗理论是处理强无序和具有随机几何结构的系统的理论方法, 无序系统随着某种联结程度(密度、占

据数或浓度等)增加到某一程度(称之为逾渗阈值, Percolation threshold)而在宏观上表现为某种性能的突然出现。聚合物基复合材料是一个多相体系,能随着组成物的结构、含量等特性参数的不同而具有特殊性能;一方面能综合各组分特性,扬长避短、互为补充地达到良好的综合效果;另一方面,可能出现各组分均不存在的某种性质;因此用逾渗理论来研究聚合物基复合材料中的突变现象具有重要意义。

应用逾渗理论研究复合材料的导电和脆韧转变模型较多,对于导热性能的研究多集中在多孔复合材料上,对于普通复合材料研究较少。Privalko 等<sup>[21]</sup>认为,随着填料含量的增加,填料在基体中形成聚集体的可能性也越大,当达到临界体积分数时,两相形成互穿网络状态;提出了基于逾渗和等价元素 2 种基本模型的逐步平均法(SSA),实践证明该模型能对一些填料填充体系做出很好的预测。王亮亮<sup>[22, 23]</sup>根据导热填料在基体中的分布,提出了导热聚合物基复合材料两相体系的“海岛—网络”模型;并结合逾渗理论及其在导电复合材料中的应用,建立了导热复合材料的逾渗导热系数方程;实验证明,该模型及导热系数方程符合实际而且适用于高含量填充型导热聚合物基复合材料导热系数的预测。Leigao<sup>[24]</sup>利用 Bruggeman 的有效介质逼近理论(Effective medium theory),考虑界面热阻的情况对其进一步推导,得出碳纳米管复合材料导热系数的计算公式,并考虑了不同粒子形状对其逾渗阈值和有效导热系数的影响。

## 6 均匀化方法

均匀化方法<sup>[25]</sup>假设宏观结构由周期性微结构元在空间中重复堆积而成,既能从细观角度分析材料的等效特性,又能从宏观尺度分析结构的响应。它是根据材料细观周期性特点,将宏观结构中一点的位移、温度等物理量展开为与细观结构尺度相关的小参数渐进级数,并用摄动技术建立一系列的控制方程,依据这些方程求解出平均化的材料等效参数。

针对材料体胞微结构<sup>[14]</sup>,在周期性温度边界条件下,均匀化方法为宏观尺度( $x$ )下材料等效热传导系数张量 $\bar{\lambda}_y^H$ 与材料尺度( $Y$ )下微结构关系建立了严格的数学描述,其定量计算表达式为:

$$\bar{\lambda}_y^H = \frac{1}{|Y|} \int_Y (\lambda_y - \lambda_y \frac{\partial \chi_j}{\partial y_p}) dY = \frac{1}{|Y|} \int_Y (\lambda_y + q_j^i) dY = \bar{\lambda}_y + \bar{q}_j^i \quad (9)$$

式中:  $|Y|$  为整个单胞的体积,  $\chi_j$  为第  $j$  种工况下的温

度场,  $\lambda_y$  为组分材料的已知热传导系数张量,  $\bar{\lambda}_y$ ,  $\bar{q}_j^i$  为微结构内所有组分材料的热传导系数张量的算术平均值和热流密度向量的算术平均值。 $\bar{\lambda}_y$  仅取决于材料的组分,  $\bar{q}_j^i$  反映了微结构的影响。实际计算过程中,一般采用有限元方法进行体胞的离散,求得平均热流密度向量后代入上式即可求得等效热传导系数 $\bar{\lambda}_y^H$ 。

程耿东和刘书田<sup>[26]</sup>利用均匀化方法对单向纤维复合材料的导热性能进行预测,研究了各组分材料导热性能、体积比、纤维截面形状和分布方式、纤维和聚合物基体间的相对导热系数等因素对材料整体导热性能影响。汪雷<sup>[14]</sup>用均匀化理论计算出轻质多孔复合材料导热系数,并用拓扑优化技术对其进行优化。

## 7 结束语

预测复合材料导热系数是比较复杂的,需要对不同情况进行具体分析。对于文中所述的几种方法,运用已有的理论模型时,需要了解它的原理,选择合适的模型和参数;傅立叶定律方法需要借助有限元或有限差分等数值方法来实现,但在划分网格时需要考虑填充颗粒粒径的大小;最小热阻力方法比较简单,没有考虑填充粒子之间的相互作用,当填充量比较大时,计算的复合材料的等效导热系数比实际情况小;热阻网络法相对于最小阻力法来说比较精确,但是计算较复杂,适合计算颗粒弥散填充复合材料的等效导热系数;逾渗理论方法认为相关量达到临界值时,等效导热系数会发生突变,适用于填料相导热系数远大于基体相导热系数的复合材料;均匀化理论从宏观和细观两个尺度上考虑,它要求填充相均匀分布于基体中。本文给出了不少的预测模型和方法,但在具体情况下须考虑不同的因素,选择合理的模型和方法,以达到能在自己研究要求范围内准确预测的目的。

### 参考文献

- [1] MCCARTNEY L N, KELLY A. Effective thermal and elastic properties of  $[+ \theta / - \theta]_s$  laminates [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 646– 661.
- [2] TAVMAN I H, AKMCL H. Transverse thermal conductivity of fiber reinforced polymer composites [J]. Heat Mass Transfer, 2000, 27 (2): 253– 261.
- [3] PITCHU MANI R. Evaluation of thermal conductivities of disordered composite media using a fractal model [J]. Heat Transfer, 1999, 121: 163– 166.
- [4] YAGARI A, UEDA A, NAGAI S. Thermal conductivity of a polymer composite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49: 1625– 1934.
- [5] YAGARI A, UEDA A, NAGAI S. Thermal conductivity of com-

posites in several types of dispersion systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 1665– 1669.

[6] YAGARI A, UEDA A, NAGAI S. Thermal conductivity of polyethylene filled with disoriented short-cut carbon fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 43: 1117– 1124.

[7] 闫刚, 魏伯荣, 杨海涛, 等. 聚合物基复合材料导热模型及其研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006, (3): 50– 52.

[8] 叶昌明, 陈永林. 热传导高分子复合材料的导热机理、类型及应用[J]. 中国塑料, 2002, 16(12): 14– 17.

[9] 马传国, 容敏智, 章明秋. 聚合物基复合材料导热模型及其应用[J]. 宇航材料工艺, 2003, (3): 1– 4.

[10] 殷勇. 聚四氟乙烯复合材料及其接头的设计和理论研究[D]. 南京工业大学, 2002.

[11] KLETT J W, ERVIN V J, EDIE D D. Finite element modeling of heat transfer in carbon/carbon composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, (59): 593– 607.

[12] 梁基照, 李锋华. 中空微球填充 PP 复合材料传热的有限元分析[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(5): 1– 4.

[13] 刘敏珊, 孙爱芳, 董其伍. 石墨增强 PTFE 复合材料导热性能的数值模拟[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(3): 1– 4.

[14] 汪雷. 材料与结构的传热性能优化设计[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

[15] 梁基照, 刘冠生. 无机粒子填充聚合物复合材料传热模型及有限元模拟[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(5): 35– 38.

[16] 李明伟, 朱景川, 尹钟大. 颗粒弥散复合材料等效导热系数的估算[J]. 功能材料, 2001, 32(4): 397– 398.

[17] 曾群锋, 李纪云, 彭旭东. 聚合物基复合材料导热性能的预测模型[J]. 润滑与密封, 2006, (4): 70– 72.

[18] NING Q G, CHOU T W. A general analytical model for predicting the transverse effective thermal conductivities of woven fab-

ric composites[J]. Composites Part A, 1998, (29): 315– 322.

[19] 邹明清. 复合材料横向热导率研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2003.

[20] 张海峰, 葛新石, 叶宏. 预测复合材料导热系数的热阻网络法[J]. 功能材料, 2005, 36(5): 757– 759.

[21] PRIVALKO V P, NOVIKOV V V. Model treatment of the heat conductivity of heterogeneous polymers[J]. Advances in Polymer Science, 1995, 119: 31– 77.

[22] 王亮亮. 聚合物基复合材料导热模型及导热系数方程的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(12): 12– 14.

[23] 王亮亮. 高导热聚合物基复合材料的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.

[24] GAO L, ZHOU X F, DING Y L. Effective thermal and electrical conductivity of carbon nanotube composites[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 434: 297– 300.

[25] HASSANI B, HINTON E. A review of homogenization and topology optimization I—homogenization theory for media with periodic structure[J]. Computers and Structures, 1998, 69: 707– 717.

[26] 程耿东, 刘书田. 单向纤维复合材料导热性预测[J]. 复合材料学报, 1996, 13(1): 78– 85.

基金项目: 河南省 06 年杰出人才创新基金资助项目; 高导热复合材料换热设备的研究资助项目(0621001600)

收稿日期: 2007-06-05; 修订日期: 2008-01-06

作者简介: 董其伍(1941—), 男, 教授, 主要从事过程装备强度分析、复合材料换热设备及强化传热方面的研究, 联系地址: 郑州大学工学院热能工程中心(450002), E-mail: qw.dong@zzu.edu.cn

(上接第 77 页)

层和少量的分布不均匀的内锈层, 相组成与稀土耐候钢的外锈层一致。

(2) 稀土促进了合金元素 Cu 在内锈层的富集, 促进了稳定的锈蚀相  $\alpha\text{-FeOOH}$  的生成, 从而有利于保护性内锈层的生成, 使锈层的保护能力更强, 提高了钢的耐蚀性。

## 参考文献

[1] ZHANG Q C, WU J S, WANG J J, et al. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 603– 608.

[2] ZHAO Y T, YANG S W, SHANG C J. The mechanical properties and corrosion behaviors of ultra-low carbon microalloying steel Materials[J]. Science and Engineering, 2007, A 454– 455: 695– 700.

[3] 陈亮, 刘正生, 吴立新. 耐大气腐蚀锈层的 X 射线衍射与 SEM 分析[J]. 钢铁研究. 1994, (1): 32– 36.

[4] RAMAN A, KUBAN B, RAZVAN A. The application of infra-

red spectroscopy to the study of atmospheric rust systems[J]. Corrosion Sci, 1991, 32(12): 1295.

[5] 杨晓梅. 大气腐蚀研究中锈层的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 347– 349.

[6] 白玉光. 09CuPTiRE 钢耐候性能及腐蚀过程研究[J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(1): 63– 67.

[7] TATSUO ISHIKAWA, MINORI KUMAGAI, AKEMI YASUKAWA. Influences of metal ions on the formation of  $\gamma\text{-FeOOH}$  and magnetite rusts[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1073– 1086.

[8] ASAMI K, KIKUCHI M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 2671– 2688.

收稿日期: 2007-12-19; 修订日期: 2008-05-21

作者简介: 岳丽杰(1979—), 女, 博士, 研究方向为稀土在钢中的应用以及耐蚀材料的研究, 联系地址: 山东科技大学材料科学与工程学院(266510), E-mail: yuelijie26@126.com