

Технические науки

УДК 538.9:536.6

**Фиалко Наталья Михайловна**

*доктор технических наук, профессор,  
член-корреспондент НАН Украины, заведующая отделом  
Институт технической теплофизики НАН Украины*

**Fialko Nataliia**

*Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Head of Department  
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**Динжос Роман Владимирович**

*доктор технических наук, профессор  
Кафедра физики и математики  
Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского*

**Dinzhos Roman**

*Doctor of Technical Sciences, Professor  
Department of Physics and Mathematics  
V.O. Sukhomlynskyi Mykolaiv National University*

**Прокопов Виктор Григорьевич**

*доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник  
Институт технической теплофизики НАН Украины*

**Prokopov Viktor**

*Doctor of Technical Sciences, Professor, Leading Researcher  
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**Шеренковский Юлий Владиславович**

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
ведущий научный сотрудник  
Институт технической теплофизики НАН Украины*

**Sherenkovskiy Julii**

*Candidate of Technical Sciences, Senior Scientific Researcher,  
Leading Researcher  
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**Меранова Наталия Олеговна**

*кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
ведущий научный сотрудник  
Институт технической теплофизики НАН Украины*

**Meranova Nataliia**

*Candidate of Technical Sciences, Senior Scientific Researcher,  
Leading Researcher  
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**Попружук Илья Олегович**

*младший научный сотрудник  
Институт технической теплофизики НАН Украины*

**Popruzhuk Iliia**

*Junior Researcher  
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**Клищ Андрей Владимирович**

*младший научный сотрудник  
Институт технической теплофизики НАН Украины*

**Klishch Andriy**

*Junior Researcher  
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА  
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА  
ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР**

## STUDY OF THE TEMPERATURE REGIME INFLUENCE OF OBTAINING POLYMER NANOCOMPOSITES ON THE FORMATION OF PERCOLATION STRUCTURES

*Аннотация.* В статье освещены вопросы определения влияния температурного режима получения полимерных нанокомпози́тов на образование перколяционных структур. Экспериментально исследованы теплопроводящие свойства полимерных нанокомпози́тов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанотрубками. Рассмотрены особенности образования перколяционных структур в полимерных нанокомпози́тах в зависимости от величины перегрева расплава полимера относительно температуры его плавления. По результатам проведенного анализа установлено, что с увеличением величины перегрева расплава полимера эффективность образования перколяционных структур повышается.

**Ключевые слова:** температурный режим, полимерные нанокомпози́ты, перколяционные структуры, порог перколяции.

**Summary.** The article highlights the issues of determining the influence of the temperature regime of obtaining polymer nanocomposites on the formation of percolation structures. The heat-conducting properties of polymer nanocomposites based on polypropylene filled with carbon nanotubes have been experimentally investigated. The features of the formation of percolation structures in polymer nanocomposites are considered depending on the overheating of the polymer melt relative to its melting point. According to the results of the analysis, it was found that with an increase in the overheating of the polymer melt, the efficiency of the formation of percolation structures increases.

**Key words:** temperature regime, polymer nanocomposites, percolation structures, percolation threshold.

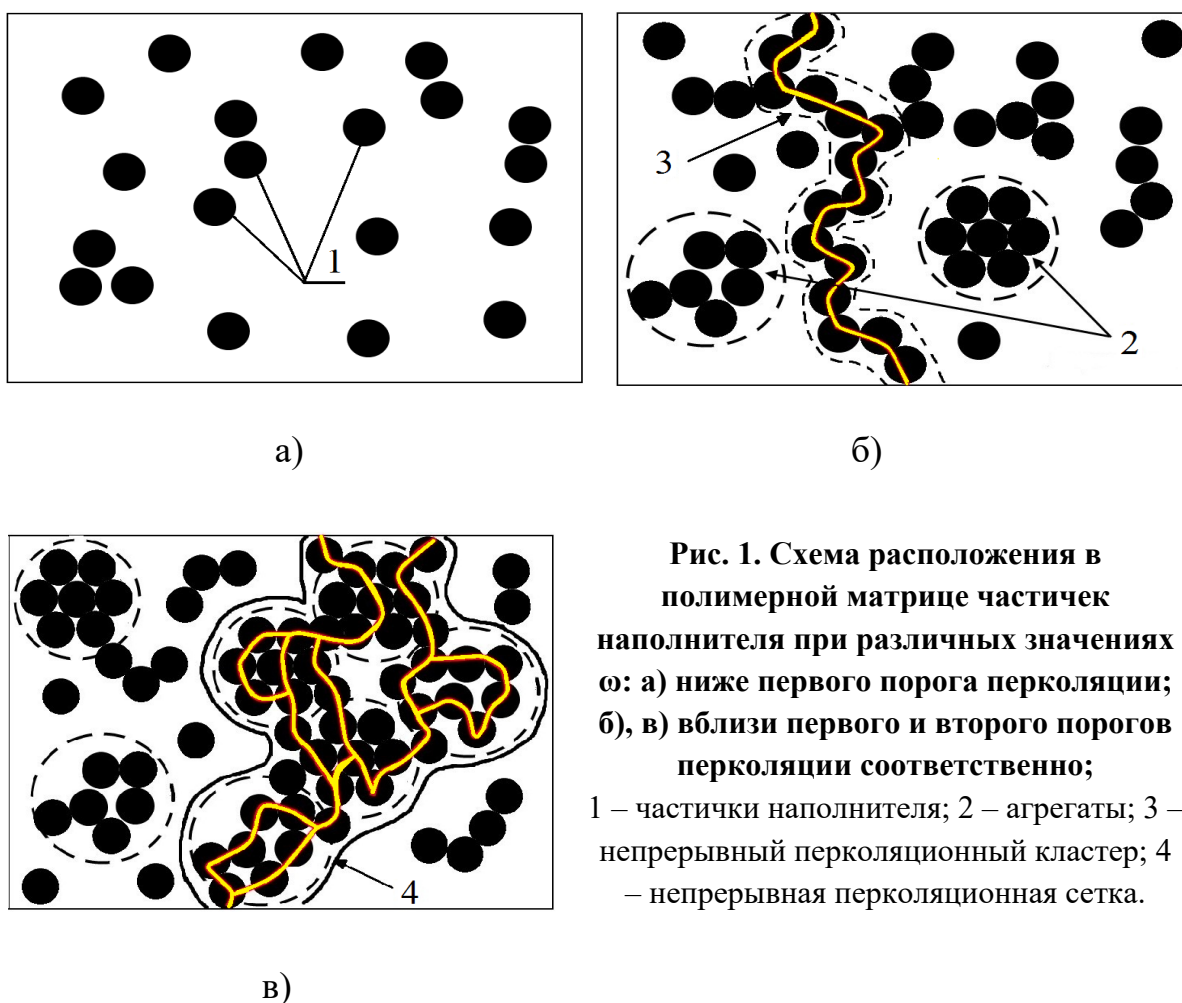
**Введение.** При создании современного теплоэнергетического оборудования одним из перспективных направлений является использование микро- и нанокompозитов. Среди этих материалов особое место занимают полимерные композиты, которые обладают рядом уникальных свойств [1-14]. Их использование для изготовления теплообменных поверхностей, являющихся важными элементами различных теплоэнергетических установок, призвано обеспечивать повышение долговечности и надежности, снижение массогабаритных характеристик и пр.

**Целью работы** является исследование особенностей образования перколяционных структур в полимерных нанокompозитах в зависимости от величины перегрева расплава полимера относительно температуры его плавления в процессе получения композитов.

**Методика проведения исследований.** В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований теплопроводящих свойств полимерных нанокompозитов на основе полипропилена, наполненного углеродными нанотрубками. Получение композитов осуществлялось на основе метода, базирующегося на смешении компонентов в расплаве полимера с применением специального дискового экструдера, характеризующегося рядом известных достоинств в сравнении с традиционными шнековыми аппаратами [15].

При проведении экспериментальных исследований массовая доля наполнителя изменялась в диапазоне от 0,3 до 10 %, а уровень перегрева расплава полимера  $\Delta T$  относительно температуры его плавления варьировался от 10 до 75 °С.

**Результаты исследований.** Результаты исследований теплопроводящих свойств рассматриваемого полимерного нанокомпозита свидетельствуют о том, что величина его коэффициента теплопроводности  $\lambda$  может существенно зависеть от уровня перегрева расплава полимера  $\Delta T$ . С увеличением  $\Delta T$  от 10 до 50 К коэффициент теплопроводности  $\lambda$  растет для всех значений массовой доли наполнителя  $\omega$ . При увеличении уровня перегрева композита  $\Delta T$  от 50 К до 75 К заметного изменения  $\lambda$  композитов не наблюдается.



**Рис. 1.** Схема расположения в полимерной матрице частичек наполнителя при различных значениях  $\omega$ : а) ниже первого порога перколяции; б), в) вблизи первого и второго порогов перколяции соответственно; 1 – частички наполнителя; 2 – агрегаты; 3 – непрерывный перколяционный кластер; 4 – непрерывная перколяционная сетка.

Описанная картина влияния перегрева  $\Delta T$  на теплопроводность исследуемых композитов может интерпретироваться в рамках теории перколяции [16; 17]. Согласно данной теории при моделировании наполненных полимеров принимаются следующие основные положения:

- наполнители в полимерном композите располагаются определенным образом, что приводит к изменению геометрической структуры полимера;
- нелинейное изменение коэффициента теплопроводности полимерных композитов (резкий скачок) происходит при определенной критической концентрации наполнителя, называемой порогом перколяции;
- порог перколяции и значения коэффициента теплопроводности композитов связаны с размером и формой частиц;
- в композите может образовываться полностью непрерывная фаза из частиц наполнителя (перколяционный кластер).

В соответствии с указанными положениями обнаруженные в эксперименте два скачка коэффициента теплопроводности на кривой  $\lambda = f(\omega)$  могут быть объяснены следующим образом. При уровнях концентрации наполнителя, меньших первого порога перколяции, частички наполнителя сравнительно равномерно распределяются в полимерной матрице при отсутствии контакта между ними (см. рис. 1,а). Ввиду этого коэффициент теплопроводности композитов в данном диапазоне содержания наполнителей изменяется весьма незначительно. По достижении указанного первого порога перколяции частички наполнителя, контактируя между собой, образуют непрерывный перколяционный кластер (рис. 1,б). И поскольку в рассматриваемой ситуации значения коэффициента теплопроводности наполнителей существенно превышают соответствующие значения для полимерной матрицы образование такого кластера приводит к резкому возрастанию коэффициента теплопроводности композита в целом. То есть перколяционные кластеры играют роль своеобразных теплопроводящих каналов, ответственных за описанный выше эффект скачкообразного повышения величины  $\lambda$ .

В области концентраций наполнителя, близких к первому порогу перколяции, наряду с указанными непрерывными перколяционными кластерами образуются также агрегаты частичек наполнителя (рис. 1,б). По мере повышения концентрации наполнителей количество таких агрегатов возрастает, так что при приближении ко второму перколяционному порогу они образуют так называемую перколяционную сетку (рис. 1,в). Наличие последней обуславливает резкое повышение коэффициента теплопроводности полимерного композита.

При увеличении  $\Delta T$  ввиду уменьшения вязкости расплава полимера обеспечивается более равномерное распределение в нем углеродных нанотрубок. Это приводит к повышению эффективности образования перколяционных структур из углеродных нанотрубок и, как следствие, к возрастанию теплопроводности нанокомпозитов. Об большей эффективности образования перколяционных структур свидетельствует понижение значений первого и второго перколяционных порогов (табл. 1).

Таблица 1

**Значения первого  $\omega_1$  и второго  $\omega_2$  порогов перколяции для различных уровней перегрева  $\Delta T$  расплава полимера**

$\Delta T$	10	20	30	40	50	75
$\omega_1$	1.39	0.95	0.67	0.52	0.30	0.28
$\omega_2$	3.84	3.23	2.73	2.35	2.1	2.05

При повышении  $\Delta T$  до некоторого определенного уровня (в данной ситуации до 50 К) достигается равномерность распределения наполнителя в расплаве полимера, близкая к предельной в данных условиях, и соответственно значения  $\lambda$  композитов, близкие к максимально возможным. При этом значения перколяционных порогов при  $\Delta T = 50$  К и 75 К отличаются незначительно.

Повышение эффективности образования перколяционных структур с ростом  $\Delta T$  связано с уменьшением значений как первого, так и второго

порогов перколяции (табл. 1). При этом в рассматриваемом интервале изменения  $\Delta T$  более существенным является снижение первого порога перколяции (примерно в 5 раз) по сравнению со вторым порогом (менее чем в 2 раза).

### Литература

1. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О., Навродская Р.О. Теплопроводность полимерных микро- и нанокомпозитов на основе полиэтилена при различных способах их получения. Промышленная теплотехника. 2017. 4. С. 21-26. <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2017.03>
2. Dinzhos R., Fialko N., Prokopov V., Sherenkovskiy Ju., Meranova N., Koseva N., Korzhik V., Parkhomenko O., Zhuravskaya N. Identifying the influence of the polymer matrix type on the structure formation of microcomposites when they are filled with copper particles. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. №5/6(107) P. 49-57. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214810>
3. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние типа полимерной матрицы на теплофизические свойства и структурообразование полимерных нанокомпозитов. Технологические системы. 2016. №3. С. 49-59.
4. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Теплофизические характеристики высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов. Промышленная теплотехника. 2015. №5. С. 5-15.
5. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокомпозитов для теплообменных аппаратов. Промышленная теплотехника. 2016. №1. С. 5-14.



6. Фіалко Н.М., Навродская Р.О., Дінжос Р.В., Меранова Н.О., Шевчук С. І. Ефективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для теплообмінних апаратів газо-газового типу. Промышленная теплотехника. 2017. №5. С. 12-18.
7. Долинский А.А., Фіалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на их теплофизические свойства Промышленная теплотехника. 2015. №4. С. 5-12.
8. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М. Моделювання теплопровідності полімерних композитів на основі поліметилметакрилату з різними типами наповнювачів. Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2015. № 6. С.21-24. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.53999>
9. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію. Журнал нано- та електронної фізики. 2015. Т.7. № 3. С. 03022-1-03022-5.
10. Фіалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2015. №7. С. 172-176.
11. Фіалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и нанокомпозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2017. №2. С. 36-45.
12. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Прокопов В.Г., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Навродська Р.О. Теплофізичні властивості і структуроутворення полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В. 2020. 128 с. ISBN 978-966-02-9440-0.

13. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Навродська Р.О., Меранова Н.О., Шеренковський Ю.В. Закономірності кристалізації полімерних мікрокомпозиційних матеріалів при різних методах їх отримання. *Промышленная теплотехника*. 2018. №2. С. 5-11.
14. Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Дінжос Р.В., Шевчук С.І., Меранова Н.О., Гнедаш Г.О. Ефективність використання полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів в теплоутилізаційних технологіях. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В. 2020. 182 с. ISBN 978-966-02-9441-7.
15. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Прокопов В.Г., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О., Попружук І.О., Клищ А.В. Закономерности влияния на плотность полимерных наноконпозитов температурного режима их получения. *Интернаука*. 2021. №13. С. <https://doi.org/10.25313/2520-2057-2021-13-7530>. <https://www.inter-nauka.com/issues/2021/13/7530>
16. Zallen R. *Physics of Non-crystal Solid*. Beijing: Peking University Press, 1988. 232 p.
17. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to percolation theory*. London: Taylor and Francis, 1994. 318 p.