

Технічні науки

УДК 538.9:536.6

Фіалко Наталія Михайлівна

*доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України, завідувач відділу
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Fialko Nataliia

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

Дінжос Роман Володимирович

*доктор технічних наук, професор
Кафедра фізики і математики
Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського*

Dinzhos Roman

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

Шеренковський Юлій Владиславович

*кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Sherenkovskiy Julii

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

Меранова Наталія Олегівна

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,

провідний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Meranova Nataliia

Candidate of Technical Sciences (PhD),

Senior Scientific Researcher, Leading Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Прокопов Віктор Григорович

доктор технічних наук, професор, провідний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Prokopov Viktor

Doctor of Technical Sciences, Professor, Leading Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Навродська Раїса Олександрівна

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,

провідний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Navrodska Raisa

Candidate of Technical Sciences (PhD),

Senior Scientific Researcher, Leading Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Положенко Ніна Петрівна

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Polozenko Nina

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Альошко Сергій Олександрович

кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Aleshko Sergey

Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Кутняк Ольга Миколаївна

науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Kutnyak Olha

Scientific Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Пархоменко Олександр Юрійович

кандидат фізико-математичних наук,

доцент кафедри фізики і математики

Миколаївський національний університет імені В. О. Сухомлинського

Parkhomenko Oleksandr

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,

Associate Professor of the Department of Physics and Mathematics

V.O. Sukhomlinskiy National University of Mykolaiv

**ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І
НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ПОЛІКАРБОНАТУ ВІД МАСОВОЇ ЧАСТКИ НАПОВНЮВАЧА
DEPENDENCE OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF POLYMER
MICRO- AND NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON
POLYCARBONATE ON THE MASS FRACTION OF THE FILLER**

Анотація. Наведено результати експериментальних досліджень залежності коефіцієнта теплопровідності створених полімерних мікро- і нанокомпозитів на основі полікарбонату, які містять від 0,2 до 10% вуглецевих нанотрубок та мікрочастинок алюмінію.

Ключові слова: полімерні композити, коефіцієнт теплопровідності, вуглецеві нанотрубки, мікрочастинки алюмінію.

Summary. The results of experimental studies of the dependence of the thermal conductivity coefficient of the created polymer micro- and nanocomposites based on polycarbonate containing from 0.2 to 10% carbon nanotubes or aluminum microparticles are presented.

Key words: polymer composites, thermal conductivity, carbon nanotubes, aluminum microparticles.

Вступ. Одним із нових напрямків створення сучасного теплоенергетичного обладнання є використання мікро- та нанокомпозитів різного призначення. Серед них особливо виділяються полімерні композити, що мають цілу низку унікальних властивостей [1-15].

Дана стаття присвячена різним аспектам розробки мікро- та нанокомпозиційних полімерних матеріалів, призначених для виготовлення теплообмінних поверхонь. При цьому особлива увага приділяється дослідженню теплопровідних властивостей цих матеріалів.

Постановка задачі та методика дослідження. До матеріалів для теплообмінних поверхонь, як відомо, пред'являється ряд вимог, що стосуються їх теплофізичних властивостей, діапазону робочих температур, технологічних характеристик та ін. Що стосується теплофізичних властивостей, то в першу чергу йдеться про коефіцієнт теплопровідності матеріалів. Значення останнього з метою забезпечення низького термічного опору стін теплообмінників, як правило, не повинно бути менше 20 Вт/м·К.

При цьому розглядаються можливості розробки таких композитів на основі частково-кристалічного полікарбонату з використанням як наповнювач вуглецевих нанотрубок (ВНТ), так і мікрочастинок алюмінію. Вуглецеві нанотрубки, що застосовуються в ході досліджень, виготовлялися методом CVD (Chemical vapor deposition – хімічне парофазне осадження). Вміст мінеральних домішок у яких становило ~ 0,1%. Питома площа поверхні ВНТ, визначена адсорбцією N_2 , дорівнювала 190 м²/г. Зовнішній діаметр ВНТ, знайдений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, становив 20 нм, довжина – (1...5) мкм, товщина стін ~ 5 нм. Виробник вуглецевих трубок - ТОВ "Спецмаш".

Використовувані як наповнювач мікрочастинки алюмінію були отримані з алюмінієвої тирси за допомогою їх розтирання в кульовому млині до утворення частинок розміром (0,5...1) мкм.

З метою розробки полімерних композитів для виготовлення теплообмінних поверхонь було проведено комплекс експериментальних досліджень їх теплопровідних властивостей при варіюванні масової частки наповнювача від 0,2 до 10%. Зразки для дослідження готувалися методом гарячого пресування композиту, отриманої в результаті змішування в магнітній мішалці її компонентів, що знаходяться в порошковому стані. Коефіцієнт теплопровідності полімерних композитів визначався з використанням приладу ІТ-λ-400.

Результати досліджень та їх аналіз. Характерні результати експериментальних досліджень поведінки коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів на основі полікарбонату в залежності від масової частки наповнювачів ω (ВНТ та алюмінію) представлені на рис. 1. Як видно з рис.1,б), у разі обох композитів спостерігається тенденція до зростання величини коефіцієнта теплопровідності λ з зростанням вмісту наповнювачів. При цьому особливо звертає увагу наявність ефектів різкої

зміни λ при певних значеннях частки наповнювачів ω . Так, для полімерного нанокомпозиту, наповненого вуглецевими нанотрубками, різка зміна величини має місце при масовій частці ВНТ рівній 0,5 і 4%. А для мікрокомпозиту, наповненого алюмінієм, така різка зміна відповідає значенню $\omega = 1,05$ та 4 %.

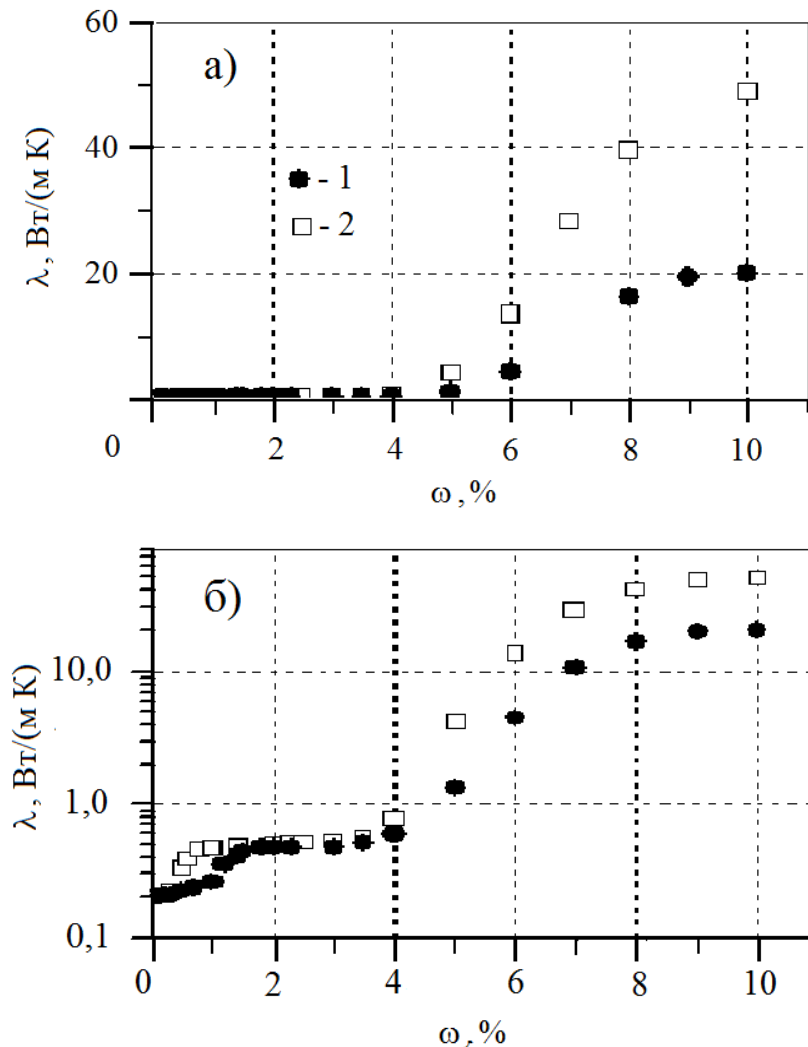


Рис. 1. Залежність коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів на основі полікарбонату від наповнювачів:

1 – вуглецеві нанотрубки, 2 – мікрочастинки алюмінію; (а), (б) – лінійна та логарифмічна шкала по осі ординат відповідно

Описана картина зміни коефіцієнта теплопровідності залежно від вмісту наповнювачів може інтерпретуватися у межах теорії перколяції. Відповідно до цієї теорії при моделюванні наповнених полімерів приймаються такі основні положення:

- наповнювачі в полімерному композиті розташовуються певним чином, що призводить до зміни геометричної структури полімеру;
- нелінійна зміна коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів (різкий стрибок) відбувається за певної критичної концентрації наповнювача, так званої порогом перколяції;
- поріг перколяції та значення коефіцієнта теплопровідності композитів пов'язані з розміром та формою частинок;
- у композиті може утворюватися повністю безперервна фаза частинок наповнювача (перколяційний кластер).

Відповідно до зазначених положень виявлені в експерименті два стрибки коефіцієнта теплопровідності на кривій $\lambda = f(\omega)$ можуть бути пояснені наступним чином. При рівнях концентрації наповнювача, менших за перший поріг перколяції ($\omega = 0,5$ для вуглецевих нанотрубок, і $\omega = 1,05$ для алюмінію), частинки наповнювача порівняно рівномірно розподіляються в полімерній матриці за відсутності контакту між ними (див. рис. 2,а)). З огляду на це коефіцієнт теплопровідності композитів у даному діапазоні вмісту наповнювачів змінюється дуже незначно. Після досягнення зазначеного першого порога перколяції частинки наповнювача, контактуючи між собою, утворюють безперервний перколяційний кластер (рис. 2, б)). І в ситуації, що розглядається значення коефіцієнта теплопровідності наповнювачів істотно перевищують відповідні значення для полімерної матриці, утворення такого кластера призводить до різкого зростання коефіцієнта теплопровідності композиту в цілому. Тобто перколяційні кластери грають роль своєрідних теплопровідних каналів, відповідальних за описаний вище ефект стрибкоподібного підвищення величини λ .

В області концентрацій наповнювача, близьких до першого порога перколяції, поряд із зазначеними безперервними перколяційними кластерами утворюються також агрегати частинок наповнювача (рис. 2,б)).

У міру підвищення концентрації наповнювачів кількість таких агрегатів зростає, тому при наближенні до другого перколяційного порогу вони утворюють так звану перколяційну сітку (рис. 2, в)). Наявність останньої зумовлює різке підвищення коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту.

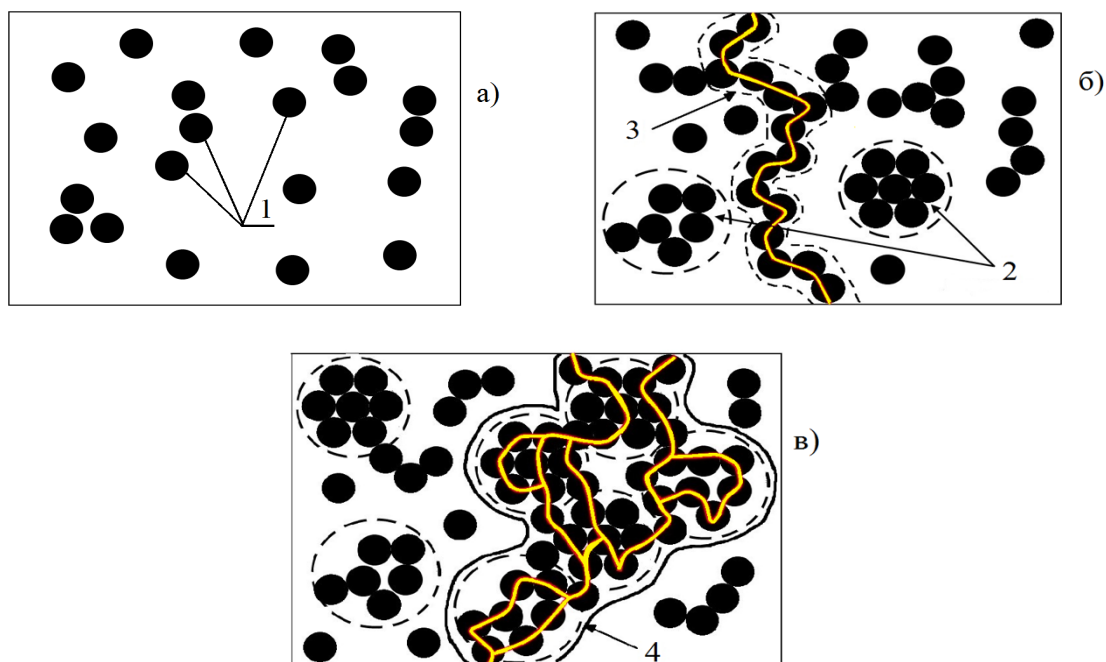


Рис. 2. Схема розташування в полімерній матриці частинок наповнювача за його різної концентрації:

а) нижче першого порога перколяції; б), в) поблизу першого та другого порогів перколяції відповідно; 1 – частинки наповнювача; 2 – агрегати; 3 – безперервний перколяційний кластер; 4 – безперервна перколяційна сітка

З даних, наведених на рис. 1,а), випливає, що застосування наповнювача з вуглецевих нанотрубок і мікронаповнювача з алюмінію дозволяє отримати полімерні композиційні матеріали з необхідними для виготовлення теплообмінних апаратів значеннями коефіцієнта теплопровідності ($\lambda \geq 20$ Вт/м·К) при відносно невеликому вмісті наповнювача. Так, значення $\lambda = 20$ Вт/м·К у разі наповнювача з вуглецевих нанотрубок досягається при їх вмісті рівному 6,44 %, а для наповнювача з алюмінію – приблизно 10 %.

Важливо підкреслити, що в ситуаціях, коли не використовуються нано- та мікронаповнювачі, відповідні полімерні композити повинні містити значно більшу кількість наповнювача.

Висновки. Отримано експериментальні залежності коефіцієнта теплопровідності λ досліджуваних композитів від масової частки ω наповнювача ($0,2 \leq \omega \leq 10 \%$). Виявлено ефект різкої зміни коефіцієнта теплопровідності матеріалів при певних критичних значеннях вмісту наповнювача. Дана інтерпретація цього ефекту на основі теорії перколяції. При цьому стрибок λ , що відповідає відносно низькій частці наповнювача, пояснюється утворенням безперервного перколяційного кластера з частинок наповнювача, стрибок, що відповідає його високій частці, – формуванням перколяційної сітки таких частинок. Встановлено можливість отримання мікро- та нанокомпозитів із відносно високими теплоізоляційними властивостями при порівняно невеликому вмісті наповнювачів (до 10 %).

Література

1. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., 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. 142 с.
2. 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.
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(76). С. 49-60.

4. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М. Вплив технології виготовлення та типу наповнювача на теплофізичні властивості нанокompозиту на основі поліпропілену. Вопросы химии и химической технологии. 2015. 5. С. 56-61.
5. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М., Клепко В.В. Вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів та вуглецевих нанотрубок. Фізика інженерії поверхні. 2014. Т.12. №4. С. 446-453.
6. Фіалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и нанокompозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования. Промышленная теплотехника, 2017. №2. С. 36-45.
7. Долинский А.А., Фіалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокompозитов для теплообменных аппаратов. Промышленная теплотехника. 2016. №1. С. 5-14.
8. Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Дінжос Р.В., Шевчук С.І., Меранова Н.О., Гнедаш Г.О. Ефективність використання полімерних мікро- і нанокompозиційних матеріалів в теплоутилізаційних технологіях. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В., 2020. 128 с.
9. Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Дінжос Р.В., Меранова Н.О., Шевчук С.І. Ефективність використання полімерних мікро- і нанокompозитів для теплообмінних апаратів газо-газового типу. Промышленная теплотехника. 2017. №5. С. 12-18.
10. Фіалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокompозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника, 2015. №7. С. 172-176.
11. Долинский А.А., Фіалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокompозитов на их

- теплофизические свойства. Промышленная теплотехника. 2015. №4. С. 5-12.
12. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Navrodska R., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Koseva N. Study of the temperature regime effect of obtaining nanocomposites on their heat-conducting properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 4 №5 (112). P. 21-26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>.
13. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Навродська Р.О., Мєранова Н.О., Шєренковський Ю.В. Закономірності кристалізації полімерних мікрокомпозиційних матеріалів при різних методах їх отримання. Промышленная теплотехника. 2018. №2. С. 5-11.
14. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Aloshko S., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Mankus I., Nedbaievskia L. Establishment of regularities of influence on the specific heat capacity and temperature conductivity of polymer nanocomposites of a complex of defining parameters. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2021. 6 №12 (114). P. 34-39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.245274>