

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 Natalia

*Doctor of Technical Sciences, Professor,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Head of 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. Сухомилинського*

Dinzhos Roman

*Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Physics and Mathematics
Nikolaev National University V. A. Sukhomlinsky*

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

Федосенко Леонід Петрович

доктор технічних наук, провідний науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Fedosenko Leonid

Doctor 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

Юрчук Володимир Леонідович

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Yurchuk Volodymyr

Candidate of Technical Sciences (PhD), Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Попружок Ілля Олегович

молодший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Popruzhuk Illia

Junior Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

Кліщ Андрій Володимирович

молодший науковий співробітник

Інститут технічної теплофізики НАН України

Klishch Andriy

Junior Senior Researcher

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine

**ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІКАРБОНАТУ ТА
СТУПІНЬ КРИСТАЛІЧНОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ
THERMAL CONDUCTIVITY OF POLYMER MICRO- AND
NANOCOMPOSITES BASED ON POLYCARBONATE AND THE
DEGREE OF CRYSTALLINITY OF THE POLYMER MATRIX**

Анотація. Представлено дані досліджень коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів «полікарбонат-вуглецеві

нанотрубки або частинки алюмінію». Наведено результати щодо визначення ступеня кристалічності полімерної матриці цих композитів. Показано наявність взаємозв'язку між вказаним коефіцієнтом теплопровідності і ступенем кристалічності.

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

Summary. *The data of studies of the thermal conductivity coefficient of polymer composites "polycarbonate-carbon nanotubes or aluminum particles" are presented. The results of determining the degree of crystallinity of the polymer matrix of these composites are submitted. The existence of a relationship between the specified thermal conductivity coefficient and the degree of crystallinity is shown.*

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

Вступ. Високотеплопровідні полімерні мікро- і нанокомпозити широко застосовуються в енергетиці, наноелектроніці, машинобудуванні тощо. Розвиток різних аспектів використання даних композитів потребує великого обсягу знань щодо їхніх теплофізичних властивостей і структурних характеристик. Результати досліджень вказаних властивостей і характеристик висвітлюється у великій кількості робіт (див., наприклад, [1-15]). Однак наявні публікації не вичерпують нагальної потреби нанонауки і нанотехнологій. Так, важливими є подальші дослідження теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів і їх зв'язку зі структурою полімерних матриць цих композиційних матеріалів.

Дана стаття присвячена дослідженню теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів на основі полікарбонату та аналізу взаємозв'язку між ступенем кристалічності полімерної матриці цих композитів і їх теплопровідними властивостями.

Постановка задачі та методика дослідження. Розгляду підлягали полімерні мікро- та нанокомпозиційні матеріали на основі при його наповненні вуглецевими нанотрубками (ВНТ) або мікрочастинками алюмінію. Одержання зазначених композитів здійснювалося із застосуванням методу, що базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру із застосуванням спеціального дискового екструдера [5].

Теплофізичні властивості досліджуваних композиційних матеріалів визначалися з урахуванням стандартних методичних підходів. Для визначення їх теплопровідності використовувався вдосконалений прилад ІТ-λ-400, а масової питомої теплоємності – метод диференціальної скануючої калориметрії на установці DSC-2 з модифікованим програмним забезпеченням.

У ході проведення досліджень масова частка наповнювачів ω варіювалася від 0,3 до 10%. Методи отримання та характеристики наповнювачів, що використовуються, наведено в [9].

Ступінь кристалічності χ одержуваних композиційних матеріалів визначався на основі експериментальних залежностей теплоємності композитів від температури за формулою [7]

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mc}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де ΔH_m , ΔH_{mc} – ентальпія плавлення композиту і повністю кристалічного полімеру.

Результати досліджень та їх аналіз. Характерні результати виконаних експериментальних досліджень наведено в табл. 1 – 4.

В табл. 1 представлено одержані дані щодо залежності коефіцієнта теплопровідності λ досліджуваних композитів від масової частки наповнювачів ω . Як свідчать наведені дані, теплопровідність композитів зростає зі збільшенням вмісту наповнювачів. Звертає на себе увагу той факт, що при використанні як наповнювача ВНТ коефіцієнт теплопровідності композиційних матеріалів є вищим ніж при наповненні полікарбонату мікрочастинками Al в усьому досліджуваному діапазоні зміни масової частки ω наповнювачів. Наприклад, при $\omega = 10\%$ коефіцієнти теплопровідності композитів становлять 49,9 і 25,7 Вт/(м·К) відповідно при застосуванні як наповнювача ВНТ та Al.

Таблиця 1

Залежність від масової частки наповнювача ω коефіцієнту теплопровідності λ мікро- і нанокомпозитів на основі полікарбонату, наповненого різними наповнювачам

Наповнювачі							
ВНТ				Al			
$\omega, \%$	$\lambda, \text{Вт/м К}$	$\omega, \%$	$\lambda, \text{Вт/м К}$	$\omega, \%$	$\lambda, \text{Вт/м К}$	$\omega, \%$	$\lambda, \text{Вт/м К}$
0	0,19	2,5	13,81	0	0,19	2	1,23
0,2	0,20	3	21,20	0,2	0,20	2,3	3,68
0,3	0,21	3,5	23,68	0,3	0,21	3	8,87
0,5	0,27	4	26,39	0,5	0,25	3,5	12,75
0,6	0,32	5	28,97	0,7	0,34	4	15,51
0,8	0,33	6	32,92	1	0,40	5	18,22
1	0,35	7	38,22	1,2	0,41	6	20,43
1,4	0,59	8	41,55	1,4	0,45	7	21,48
2	1,40	9	47,86	1,5	0,49	8	22,73
2,3	5,59	10	49,95	1,8	0,65	9	24,00
						10	25,69

Слід відзначити, що характер зміни теплопровідності λ композитів у різних областях зміни ω є різним. Як видно з табл. 1, можуть бути виділені три зони зміни ω , що відповідають різним темпам підвищення коефіцієнта теплопровідності композитів.

Перша зона відповідає діапазону зміни вмісту наповнювача від 0 до 2%. У цій зоні коефіцієнт теплопровідності аналізованих композитів не

зазнає суттєвих змін. Важливо, що у вказаному діапазоні містяться значення першого та другого перколяційних порогів (табл. 2). Відповідно після досягнення цих порогів має місце помітне відносне підвищення теплопровідності композитів. Проте, в абсолютному вираженні ці зміни є порівняно невеликими.

Таблиця 2

Значення порогів перколяції (%) для полімерних мікро- і нанокompозитів на основі полікарбонату, наповнених ВНТ і частинками алюмінію

Наповнювачі			
ВНТ		Al	
Номер порогу перколяції			
1	2	1	2
0,20	2,40	0,50	1,90

Друга зона зміни ω характеризується значним зростанням коефіцієнта теплопровідності композитів, що свідчить про інтенсивне формування перколяційних структур, відповідальних за теплопровідні властивості матеріалів, які розглядаються. Щодо меж цієї зони, то вони різні при використанні різних наповнювачів. Так, у разі наповнення полікарбонату ВНТ вона охоплює область зміни ω приблизно від 2% до 3%, при його наповненні мікрочастинками Al – від 2% до 4%.

У третій зоні (що відповідає значенням ω 3-10% при використанні як наповнювача ВНТ, і 4-10% – мікрочастинок Al) темп зростання теплопровідності композитів різко знижується. Даний факт свідчить про те, що подальше розгалуження перколяційних структур зі зростанням ω призводить до менш інтенсивного формування теплопровідних каналів з частинок наповнювача.

Результати досліджень щодо залежності ступеня кристалічності χ полімерної матриці досліджуваних композитів від масової частки наповнювачів ω наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Залежність від масової частки наповнювача ω ступеня кристалічності χ полімерної матриці мікро- і нанокомпозитів на основі полікарбонату, наповненого різними наповнювачам

Наповнювачі			
ВНТ		Al	
ω , %	χ , %	ω , %	χ , %
0	24	0	24
0,3	23,1	0,3	23,3
2	19,9	2	22,5
3	19,0	3	22,2
10	17,99	10	21,6

Як свідчать одержані дані, ступінь кристалічності композиту χ зменшується зі збільшенням масової частки наповнювача ω . При цьому інтенсивність вказаного зменшення є більшою при наповненні полікарбонату ВНТ. До того ж дана інтенсивність суттєво відрізняється в різних діапазонах зміни масової частки наповнювача. Згідно з даними, наведеними в табл.2, як і у разі залежності $\lambda = f(\omega)$, виділяються три зони зміни ω , що відповідають різним темпам зниження ступеня кристалічності χ полімерної матриці композиту.

У першій зоні збільшення кількості наповнювача суттєво позначається на величині ступеня кристалічності полімерної матриці композитів. Тобто тут ступінь кристалічності вельми чутливий до збільшення масової частки наповнювача. За цих умов частинки наповнювача є значними стеричними перешкодами для формування у полімерній матриці кристалічних структур.

У другій зоні зміни ω темпи падіння ступеня кристалічності полімерної матриці помітно знижуються, залишаючись вищими для полімеру, наповненого ВНТ.

Третя зона характеризується тим, що тут продовжується зниження ступеня кристалічності із зростанням масової частки наповнювача, хоча темп цього зниження дещо зменшується.

За результатами виконаних досліджень можна зробити висновки про наявність певного зв'язку між теплопровідними властивостями полімерних мікро- і нанокомпозитів, що розглядаються, і ступенем кристалічності їх полімерної матриці. Для другої та третьої з розглянутих зон зміни масової частки наповнювача даний зв'язок може бути виражено залежністю

$$\lambda = a - b \cdot \chi \quad (2)$$

В табл. 4 наведено значення коефіцієнтів рівняння (2) для композитів на основі полікарбонату.

Таблиця 4

Значення коефіцієнтів a і b в залежності (2) для мікро- і нанокомпозитів на основі полікарбонату для різних зон зміни масової частки наповнювача ω

Номер зони зміни ω	Коефіцієнт	Наповнювач	
		ВНТ	Al
2	a	439,2	707,8
	b	22,00	31,44
3	a	562,0	573,7
	b	28,46	25,37

Висновки. За результатами експериментальних досліджень теплопровідних властивостей композитів на основі полікарбонату, наповненого ВНТ або мікрочастинками алюмінію, та даними щодо ступеня кристалічності полімерної матриці цих композитів одержано залежність між вказаними величинами в широкому діапазоні зміни вмісту наповнювачів.

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 наноконпозиційних матеріалів. Миколаїв: СПД Румянцева Г.В. 2020. 142 с.
2. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Навродська Р.О., Меранова Н.О., Шеренковський Ю.В. Закономірності кристалізації полімерних мікроконпозиційних матеріалів при різних методах їх отримання. Промышленная теплотехника. 2018. №2. С. 5-11. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.2.2018.01>
3. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В. Теплофізические основы создания полимерных микро- и наноконпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2015. №7. С. 172-176.
4. 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. URL: <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/1458/3.pdf>
5. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Navrodska R., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Koseva N. Establishing Patterns in the Effect of Temperature Regime when Manufacturing Nanocomposites on Their Heat-Conducting Properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2021. 4 №5 (112). P. 21–26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>
6. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и наноконпозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования. Промышленная

теплотехника, 2017. №2. С. 36-45. doi:
<https://doi.org/10.31472/ihe.2.2017.06>

7. Долинский А.А., Фиалко 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. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2015.01>
8. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Aloszko 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>
9. Fialko, N. M., Dinzhos, R. V., Sherenkovskiy, Yu. V., Meranova, N. O., Navrodskaaya, R. O. Thermal conductivity of polymer micro- and nanocomposites based on polyethylene with various methods of their preparation. Industrial heat engineering. 2017. 39. 4. S. 21-26. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2017.03>; URL: <http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/146>
10. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Прокопов В.Г. Меранова Н.О., Навродська Р.О., Юрчук В.Л., Іваненко Г.В. Особливості процесу структуроутворення нанокомпозитів на основі поліетилену за його наповнення вуглецевими нанотрубками. Науковий вісник НЛТУ України. 2018. Т. 28 № 6. С. 74-81. doi: <https://doi.org/10.15421/40280614>
11. 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. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.5.2015.01>

12. Fialko N., Dinzhos R., Navrodska R., Prokopov V., Sherenkovsky Yu., Meranova N. Thermalphysical properties of polymer micro- and nanocomposites. International journal for science, technics and innovations for the industry. International scientific journal «Machines. Technologies. Materials». Publisher: SCIENTIFIC TECHNICAL UNION OF MECHANICAL ENGINEERING. "INDUSTRY 4.0", Sofia, Bulgaria, year XII, ISSUE 4/201. P. 185-188. URL: <https://stumejournals.com/journals/mtm/2018/4/185.full.pdf>
13. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Меранова Н.О., Шеренковский Ю.В. Зависимость теплоемкости нанокompозита на основе полипропилена от времени смешения компонентов. 10th International scientific and practical conference "Innovations and prospects of world science" (May 25-27, 2022) Perfect Publishing, Vancouver, Canada. 2022. P. 298-304. URL: <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2022/05/INNOVATIONS-AND-PROSPECTS-OF-WORLD-SCIENCE-25-27.05.22.pdf>
14. Sobchuk A.O., Lazarenko M.M., Yablochkova K.S., Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lazarenko M.V., Andrusenko D.A., Gryn S.V., Brytan A.V., Alekseev A.M. Effects of molecular structure on the dielectric relaxation of substituted cellulose derivatives Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2022. V. № 5. P. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073535>
15. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О. Влияние длительности процесса смешения компонентов в расплаве полимера на теплопроводность нанокompозитов. 12th International scientific and practical conference "Modern directions of scientific research development" (May 18-20, 2022), Chicago, USA. 2022. P. 251-257. URL: <chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://sci->

conf.com.ua/wp-content/uploads/2022/05/MODERN-DIRECTIONS-OF-
SCIENTIFIC-RESEARCH-DEVELOPMENT-18-20.05.22.pdf