

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 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. Sukhomlynskyi 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

**ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ І ПИТОМА ТЕПЛОЄМНІСТЬ МІКРО- І
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ 6
THERMAL CONDUCTIVITY AND SPECIFIC HEAT CAPACITY OF
MICRO-AND NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE 6**

***Анотація.** В статті представлено результати експериментальних досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро- та нанокompatитів на основі поліаміду 6. Встановлено закономірності зміни теплопровідності та теплоємності цих композитів від вмісту різних високотеплопровідних наповнювачів.*

***Ключові слова:** полімерні мікро- і нанокompatити, теплопровідність, теплоємність, мікрочастинки алюмінію, вуглецеві нанотрубки, мікрочастинки міді.*

Summary. *The article presents the results of experimental studies of thermophysical properties of polymer micro- and nanocomposites based on polyamide 6. The regularities of changes in thermal conductivity and heat capacity of these composites depending on the content of various highly heat-conductive fillers have been established.*

Key words: *polymer micro- and nanocomposites, thermal conductivity, heat capacity, aluminum microparticles, carbon nanotubes, copper microparticles.*

Вступ. Високотеплопровідні модифікації полімерних мікро- та нанокомпозитів знаходять все ширше застосування в інженерній практиці. Це зумовлює актуальність дослідження їх найважливіших теплофізичних властивостей – коефіцієнта теплопровідності та питомої теплоємності [1-15]. Створення зазначеної модифікації полімерних композитів пов'язане з використанням різних наповнювачів, що мають високу теплопровідність. У зв'язку з цим цікавить отримання детальної інформації про теплофізичні властивості таких композитів у широкому діапазоні зміни вмісту наповнювачів, що застосовуються.

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни теплопровідності та теплоємності полімерних мікро- та нанокомпозитів на основі поліаміду 6 від вмісту наповнювачів. Отримані результати можуть широко використовуватися розробки високотеплопровідних полімерних композиційних матеріалів.

Для досягнення мети необхідно було виконати комплекс експериментальних досліджень щодо встановлення залежності теплопровідності та теплоємності одержуваних композитів від масової частки наповнювачів. Розгляду підлягали полімерні мікро- та нанокомпозиційні матеріали на основі поліаміду 6 при його наповненні УНТ або мікрочастинками міді чи 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 удосконалений 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 варіювалася від 0,3 до 10%. Зазначений діапазон зміни ω відповідає наявності суттєвої залежності теплопровідності композитів від вмісту наповнювачів. Детальний опис методів отримання наповнювачів, їх розмірів та виробників наводиться в [1]. Основні характеристики наповнювачів такі. Метод отримання УНТ – хімічне парофазне осадження. Зовнішній діаметр УНТ – 20 нм, довжина – 1,5 мкм, товщина стінок – 5 нм. Метод отримання мікрочастинок – розтирання у кульовому млині до утворення частинок розміром 0,5...1,0 мкм. Рис.1 ілюструє результати експериментальних досліджень щодо визначення теплопровідності розглянутих композитів залежно від масової частки наповнювачів (УНТ та мікрочастинок міді або алюмінію).

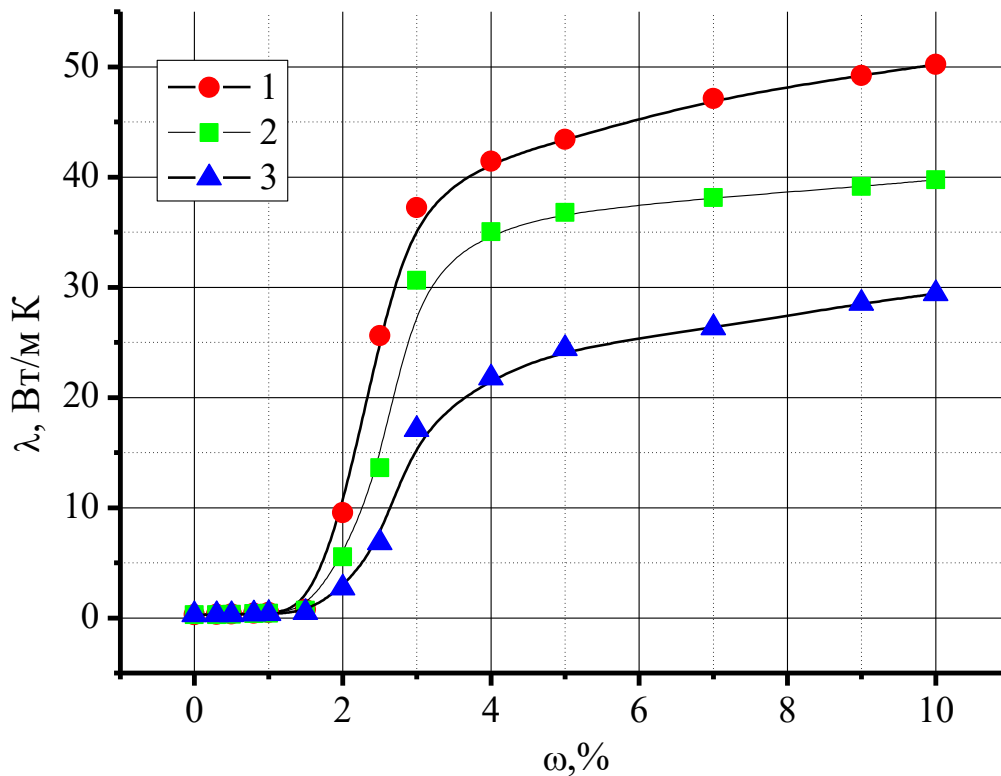


Рис. 1. Залежність від масової частки наповнювачів коефіцієнта теплопровідності мікро- і нанокompозиційних матеріалів на основі поліаміду 6, наповнених різними наповнювачами: 1 - вуглецеві нанотрубки; 2 – мікрочастинки Cu; 3 – мікрочастинки Al

У табл. 1 наведено експериментальні температурні залежності питомої теплоємності досліджуваних композитів для різних значень масової частки наповнювачів.

Досліджуваний температурний діапазон включає температуру плавлення полімерної матриці у композиційному матеріалі (490 K).

Згідно з отриманими даними, для аналізованих композиційних матеріалів має місце тенденція до підвищення їх коефіцієнта теплопровідності зі збільшенням масової частки наповнювача (рис. 1). Особливо привертає увагу той факт, що при відносно невеликих значеннях, різних для різних композитів, спостерігається дуже різке зростання їх коефіцієнта теплопровідності. Зазначене зростання відповідає масовій частині ω , що дорівнює 1,77 % при наповненні поліаміду 6

вуглецевими нанотрубками, 2,19 % – мікрочастинками Cu та 2,67 % – мікрочастинками Al.

Таблиця 1

Температурна залежність питомої теплоємності c_p полімерних композитів на основі поліаміду 6, наповненого УНТ, мікрочастинками міді та алюмінію для різних значень масової частки наповнювача ω

Вміст наповнювача, %	Температура, К					
	450	460	470	480	490	500
Наповнювач ВНТ						
0,3	1,96	2,06	2,38	4,37	9,20	1,86
2,0	2,00	2,10	2,43	4,46	9,38	1,90
3,0	2,02	2,12	2,50	4,50	9,66	1,96
10,0	2,16	2,27	2,62	4,81	10,12	2,05
Наповнювач мідь						
0,3	2,07	2,17	2,54	4,74	10,11	1,96
2,0	2,11	2,21	2,59	4,83	10,31	2,00
3,0	2,21	2,31	2,63	4,97	10,59	2,08
10,0	2,28	2,39	2,80	5,21	11,12	2,16
Наповнювач алюміній						
0,3	2,08	2,18	2,55	4,77	10,16	1,97
2,0	2,12	2,22	2,60	4,87	10,36	2,01
3,0	2,14	2,26	2,69	4,93	10,63	2,08
10,0	2,29	2,40	2,81	5,25	11,18	2,17

Наявність на концентраційних залежностях $\lambda=f(\omega)$ стрибків коефіцієнта теплопровідності, так званих порогів перколяції, знаходить пояснення у межах теорії перколяції. У загальному випадку на кривих $\lambda=f(\omega)$ мають місце два стрибки коефіцієнта теплопровідності композиційного матеріалу. Перший стрибок (перший поріг перколяції) пов'язаний з утворенням частинок наповнювача безперервних перколяційних кластерів, які грають роль теплопровідних каналів. Другий стрибок (другий поріг перколяції), що спостерігається при більш високих значеннях ω , обумовлений формуванням перколяційної сітки з агрегатів частинок наповнювача, що призводить до подальшого різкого збільшення теплопровідних властивостей композитів.

У даній ситуації чітко вираженим є лише один поріг перколяції. Це свідчить про практичну відсутність стадії формування перколяційних кластерів. Тобто, в аналізованих умовах йдеться про те, що з рівномірно розподілених у полімерній матриці частинок наповнювача із збільшенням їх масової частки утворюється перколяційна сітка, минаючи проміжну стадію формування перколяційних кластерів.

Як свідчать отримані дані (рис. 1), чим нижче теплопровідні властивості наповнювача, тим більше значення перколяційного порогу і нижче швидкість підвищення коефіцієнта теплопровідності композиту при збільшенні масової частки наповнювача. Справді, за рівнем теплопровідних властивостей наповнювачі, що розглядаються, в порядку зменшення ранжуються наступним чином - УНТ, Cu і Al . Поздовжня теплопровідність одиночних нанотрубок при кімнатній температурі знаходиться в межах 2800...6000 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Теплопровідність Cu та Al становить 384 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ та 209 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ відповідно.

А значення відповідних порогів перколяції збільшуються від полімерів, наповнених УНТ до наповнених Cu і далі Al .

Що ж до характеру концентраційної залежності $\lambda=f(\omega)$, він якісно подібний при застосуванні всіх аналізованих наповнювачів. А саме, після досягнення перколяційного порога вельми різке підвищення λ композитів змінюється істотно меншим зростанням їх теплопровідних властивостей зі збільшенням масової частки наповнювача. Така зміна поведінки коефіцієнта теплопровідності композитів відповідає значенню масової частки наповнювача, що дорівнює приблизно 3% при використанні всіх наповнювачів, що розглядаються.

З отриманих даних слідує, що величини коефіцієнта теплопровідності композитів найбільш високі при наповненні поліаміду 6 вуглецевими нанотрубками, менш високі - мікрочастинками Cu , і найнижчі - мікрочастинками Al .

При цьому значення λ композитів у разі застосування трьох зазначених наповнювачів можуть відрізнятися дуже істотно. Так, при $\omega=10\%$ коефіцієнт теплопровідності композитів становить 50,2 Вт/(м·К), 39,7 Вт/(м·К) та 29,4 Вт/(м·К) відповідно для поліаміду 6, наповненого УНТ, Cu, Al.

Виконані експериментальні дослідження температурної залежності питомої теплоємності c_p композитів свідчить, що ця залежність має яскраво виражений екстремальний характер (табл. 1). При цьому максимум c_p відповідає температурі плавлення композиційного T_m матеріалу. Ця температура згідно з отриманими даними у розглянутих фізичних ситуаціях практично дорівнює температурі плавлення полімерної матриці. Описаний характер залежності $c_p=f(\omega)$ спостерігається за всіх розглянутих значеннях ω . Як видно з табл. 1, значення c_p композиційних матеріалів дещо збільшується зі зростанням масової частки наповнювача ω . У температурному інтервалі, що досліджується, при фіксованій величині ω найбільші значення теплоємності мають місце при наповненні полімерної матриці Al, дещо менші – Cu і найменші – УНТ.

Результати виконаних досліджень становлять певний внесок у вирішення проблеми отримання всебічної інформації про теплофізичні властивості високотеплопровідних полімерних мікро- та наноконпозиційних матеріалів.

У виконаній роботі досліджуються теплофізичні властивості високотеплопровідних композитів на основі лише однієї полімерної матриці та кількох високотеплопровідних мікро- та нанонаповнювачів.

Подальші дослідження теплофізичних властивостей високотеплопровідних полімерних композитів можуть бути спрямовані на розширення номенклатури полімерних матриць, так їх наповнювачів.

Висновки

Для полімерних мікро- та наноконпозицій на основі поліаміду 6

наповнених УНТ або частинками міді чи алюмінію, виконано комплекс експериментальних досліджень їх теплофізичних властивостей – коефіцієнта теплопровідності та питомої теплоємності. Отримані залежності теплопровідності полімерних композитів, що розглядаються, від масової частки наповнювача в діапазоні її зміни від 0,3 % до 10 %. Показано, що коефіцієнти теплопровідності композитів при наповненні полімерної матриці УНТ можуть значно перевищувати відповідні величини при її наповненні міддю і алюмінієм.

Для розроблених полімерних композиційних матеріалів виконані експериментальні дослідження залежності їхньої питомої теплоємності від температури у широкому діапазоні зміни масової частки наповнювача. Встановлено, що найбільші значення теплоємності мають місце при наповненні полімерної матриці алюмінієм, трохи менші – при наповненні міддю, і найменші – вуглецевими нанотрубками. Показано, що зі збільшенням масової частки наповнювачів спостерігається підвищення значень теплоємності композиційних матеріалів у всьому аналізованому діапазоні температур.

Література

1. Fialko N. M., Dinzhos R. V., Sherenkovskiy Ju. 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. P. 21-26. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2017.03>
2. 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.

3. 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.
4. Фиалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и наноконпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника, 2015. № 7. С. 172-176.
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. Vol. 4, № 5(112). P. 21–26. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.236915>
6. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и наноконпозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования. Промышленная теплотехника, 2017. № 2. С. 36-45.
7. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние методов получения полимерных микро- и наноконпозитов на их теплофизические свойства. Промышленная теплотехника. 2015. №4. С. 5-12.
8. Fialko N., Dinzhos R., Sherenkovskii Ju., Meranova N., Aloszko S., Izvorska D., Korzhyk V., Lazarenko M., Mankus I., Nedbaievaska 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. Фиалко 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. URL: <http://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/146>
10. 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.
11. 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.
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 4/2018. P. 185-188.
13. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Меранова Н.О., Шеренковський Ю.В. Зависимость теплоемкости нанокомпозита 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.
14. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Меранова Н.О. Влияние длительности процесса смешения компонентов в расплаве полимера на теплопроводность нанокомпозитов. 12th International

scientific and practical conference "Modern directions of scientific research development" (May 18-20, 2022) BoScience Publisher, Chicago, USA. 2022. P. 251-257.

15. 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 Effects of molecular structure on the dielectric relaxation of substituted cellulose derivatives *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. № 5. doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073535>