

Фиалко Н. М.¹, Динжос Р. В.², Навродская Р. А.¹

¹ Институт технической теплофизики НАН Украины. Украина, г. Киев

² Николаевский национальный университет им. В. А. Сухомлинского. Украина, г. Николаев

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Представлены результаты экспериментальных исследований коэффициентов теплопроводности и удельной теплоты кристаллизации для полимеров, наполненных углеродными нанотрубками. Приведены данные сопоставления указанных характеристик для полимерных матриц с относительно высокой (полиэтилен) и низкой (поликарбонат) степенью кристалличности. Установлены закономерности влияния на величину удельной теплоты кристаллизации рассматриваемых нанокomпозитов скорости их охлаждения. Для разработанных полимерных нанокomпозитов с различными матрицами на основе экспериментально-теоретических исследований выполнен сравнительный анализ механизмов их структурообразования в процессе кристаллизации. Выявлены особенности этих механизмов на стадии нуклеации (начальная стадия кристаллизации) и стадии кристаллизации композитов в объеме материала в целом.

Ключевые слова: полимерные нанокomпозиты; углеродные нанотрубки; коэффициент теплопроводности; теплота кристаллизации; механизмы структурообразования.

Введение

Использование различных полимерных композиционных материалов позволяет значительно расширить область применения полимеров. Такие композиционные материалы характеризуются целым рядом улучшенных физико-механических и технологических свойств в сравнении с ненаполненными полимерами. Особое место среди материалов данного класса занимают полимерные нанокomпозиты, обладающие широким спектром уникальных характеристик [1-4].

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что начало комплексных системных исследований различных аспектов синтеза, физических свойств, структуры полимерных нанокomпозитов и пр. относится примерно к 2005 году. Большой вклад в разработку научно-технических основ создания данных материалов внесен работами Вундерлиха Б., Хана З., Джулиа А., Кинга М., Зенга Д., Липатова Ю.С., Привалко В.П., Шилова В.В., Любавко Н.И. [5-15].

К актуальным вопросам рассматриваемой проблематики, требующим дальнейших исследований, относятся, в частности, задачи определения теплофизических свойств нанокomпозитов, анализа механизмов их структурообразования и пр. Отдельным моментам, касающимся данной тематики, посвящен ряд работ (см., например, [16-18]). Однако они не

охватывают в полной мере как широкий круг имеющихся нанокomпозитов, так и вопросы сравнительного анализа их основных характеристик.

Формулирование целей статьи

Цель настоящей работы – проведение сравнительного анализа теплофизических свойств и механизмов структурообразования полимеров, наполненных углеродными нанотрубками (УНТ), при использовании в качестве полимерных матриц частично кристаллических полимеров с относительно высокой и низкой степенью кристалличности.

Постановка задачи и методика проведения исследований

В рамках данной работы ставилась задача сопоставления характеристик различных полимеров, содержащих УНТ. А именно, рассмотрению подлежали используемые в качестве полимерных матриц полиэтилен и поликарбонат, характеризующиеся сравнительно высокой и низкой степенью кристалличности соответственно.

В задачу исследования входило, во-первых, сопоставление теплофизических свойств нанокomпозитов на основе указанных полимерных матриц и, во-вторых, сравнительный анализ их механизмов структурообразования в процессе кристаллизации.

Что касается теплофизических свойств рассматриваемых нанокompозитов, то здесь на основе экспериментальных исследований определялись их коэффициенты теплопроводности λ и удельная теплота кристаллизации $q_{кр}$. Значения коэффициентов теплопроводности определялись с применением прибора ИТ- λ -400 [19]. Нахождение удельной теплоты кристаллизации базировалось на использовании экспериментально полученных экзотерм затвердевания композита при его охлаждении из расплава с заданной постоянной скоростью V_t . Отводимый от композита приведенный тепловой поток Q_{Π} определялся в сухой атмосфере азота методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке Perkin-Elmer DSC-2 [20]. При этом образец, помещенный в ячейку, нагревался до температуры, превышающей температуру плавления матрицы примерно на 50 К, выдерживался при данной температуре в течение 180 с и далее охлаждался при фиксированной скорости его охлаждения.

Величина $q_{кр}$ находилась по зависимости

$$q_{кр} = \frac{F}{V_t}, \quad (1)$$

где $F = \int_{T_N}^{T_K} (Q_{\Pi} - Q_{\Pi}^{min}) dT$.

Значение указанного интеграла определялось графически, как соответствующая часть площади под экзотермой кристаллизации.

При исследовании механизмов структурообразования композитов в процессе их кристаллизации применялась экспериментально-теоретическая методика, состоящая из двух этапов. Первый из них отвечал описанному выше экспериментальному нахождению экзотерм затвердевания композиционного материала при изменении скорости его охлаждения от 0,0166 К/с (1 К/мин) до 0,333 К/с (20 К/мин). Второй этап заключался в теоретическом определении на основе полученных экспериментальных данных характеристик структурообразования на стадии начала формирования в материале отдельных упорядоченных структур с использованием уравнения нуклеации и в нахождении параметров образования таких структур на стадии их формирования во всем объеме композита с применением уравнения Колмогорова — Аврами.

Образцы материалов для исследования готовились методом горячего прессования композиции, полученной в результате смешения в магнитной мешалке ее компонентов, находящихся в порошковом состоянии. Применяемые в ходе исследований углеродные нанотрубки изготавливались методом CVD (англ. Chemical vapor deposition — химическое парофазное осаждение). Содержание мине-

ральных примесей в них составляло ~0,1%. Удельная площадь поверхности УНТ, определенная адсорбцией N_2 , равнялась 190 м²/г. Внешний диаметр УНТ, найденный с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, составлял 20 нм, длина — (1...5) мкм, толщина стенок ~5 нм [21, 22]. Производитель углеродных трубок — ООО «Спецмаш».

Изложение основного материала исследований

Остановимся вначале на освещении результатов экспериментальных исследований теплофизических свойств полимерных нанокompозитов. На рис. 1 приведены полученные зависимости коэффициентов теплопроводности рассматриваемых композитов от массовой доли наполнителя — УНТ. Согласно представленным данным при использовании обеих полимерных матриц (полиэтилена и поликарбоната) имеет место тенденция к повышению коэффициента теплопроводности композитов при увеличении массовой доли наполнителя. При этом в обоих рассматриваемых случаях наблюдаются две зоны резкого изменения λ , начало которых отвечает критическим содержаниям наполнителя, называемым первым и вторым порогом перколяции соответственно. Наличие указанных скачков λ в рамках теории перколяции интерпретируется как образование непрерывного теплопроводящего перколяционного кластера из частиц наполнителя (1-ый порог перколяции) и формирование разветвленной перколяционной сетки из агрегатов частиц наполнителя (2-ой порог перколяции).

Как следует из приведенных данных (рис. 1, б, в), первый порог перколяции для композитов на основе полиэтилена и поликарбоната отличается незначительно. Он составляет 0,6% и 0,5 % при использовании в качестве полимерной матрицы полиэтилена и поликарбоната соответственно. Что же касается второго порога перколяции, то здесь отличия для сопоставляемых ситуаций оказываются весьма заметными. А именно, этот порог является значительно более высоким для композита на основе поликарбоната и равняется 4%. Для композита на основе полиэтилена он составляет лишь 2,3%.

Согласно полученным данным (рис. 1, а) соотношение значений λ для композитов на основе полиэтилена и поликарбоната в большой мере связано с величинами порогов перколяции для этих композитов. Действительно, коэффициент теплопроводности для композита на основе полиэтилена оказывается заметно выше, чем для композита на основе поликарбоната при величинах массовой доли наполнителя $2,3 < \omega < 6,8\%$. Это в значительной степени обусловлено тем, что при использовании в качестве полимерной матрицы полиэтилена перколяционная сетка в композите формируется

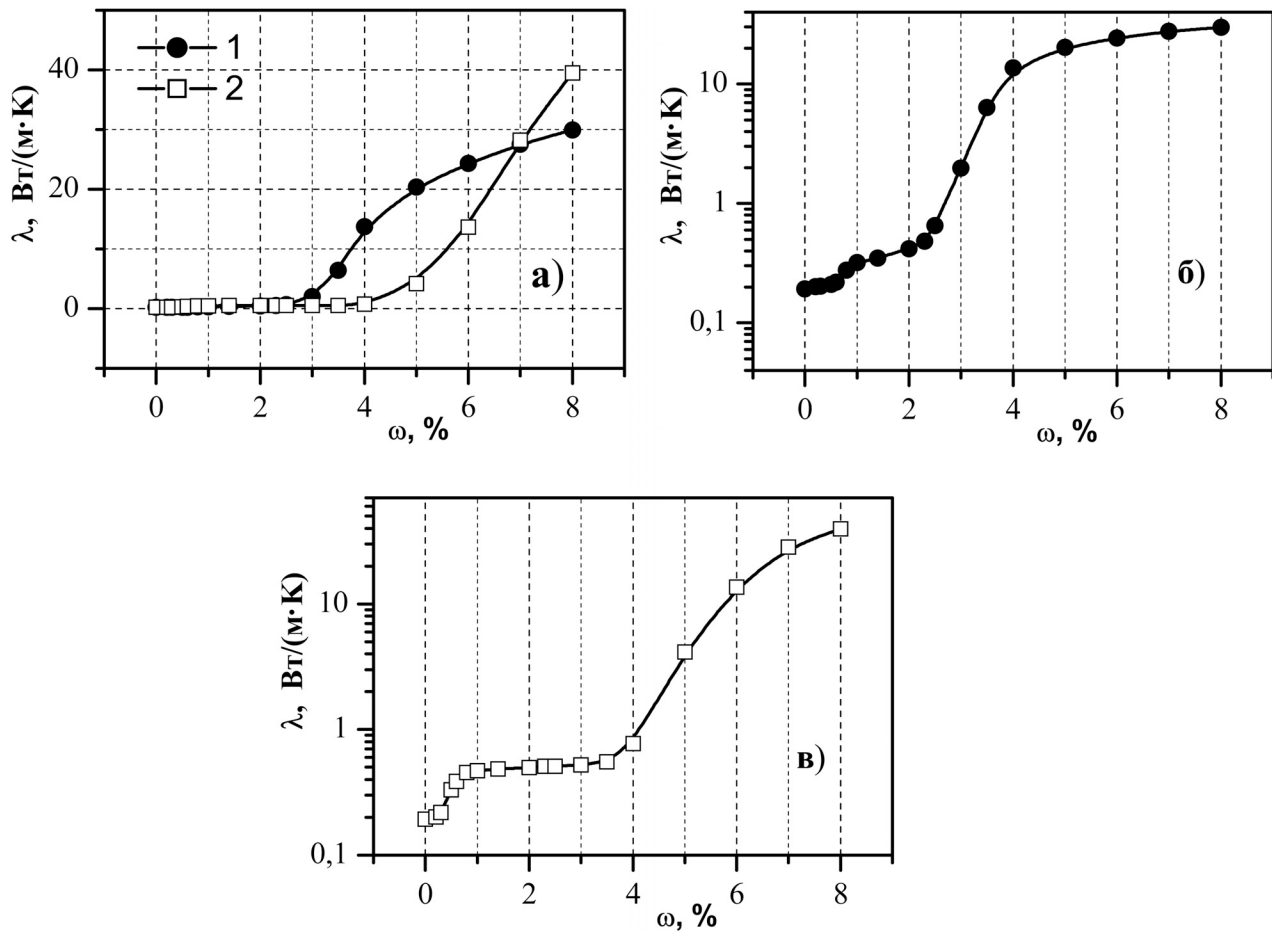


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена (б) и поликарбоната (в) от массовой доли углеродных нанотрубок:

(а) — линейная шкала по оси ординат, (б, в) — логарифмическая шкала по оси ординат; различные полимерные матрицы: 1 — полиэтилен, 2 — поликарбонат

при существенно меньшей массовой доле наполнителя, чем при использовании поликарбоната, что и определяет более резкий рост λ вблизи данного порога для композита на основе полиэтилена. Однако при $\omega > 6,8\%$ большие значения λ отвечают композиту на основе поликарбоната. Данное обстоятельство, по-видимому, связано с относительно высоким в этом случае вторым порогом перколяции, что и вызывает резкий рост λ в области изменения $\omega > 4,0\%$.

На рис. 2 и в табл. 1 представлены данные, касающиеся определения удельной теплоты кристаллизации $q_{кр}$ для рассматриваемых композиционных материалов. Рис. 2 иллюстрирует полученные в результате экспериментальных исследований экзотермы кристаллизации, которые использовались для нахождения значений $q_{кр}$. В табл. 1 приведены величины $q_{кр}$, найденные по зависимости (1).

Как свидетельствуют полученные данные, значения теплоты кристаллизации рассматриваемых полимерных нанокомпозитов существенно зависят от типа полимерной матрицы. В анализи-

руемой ситуации величины $q_{кр}$ при прочих равных условиях оказываются существенно выше для композитов на основе полиэтилена. Так, при $\omega = 4,0\%$ и скорости охлаждения $V_t = 0,0166$ К/с значение $q_{кр}$ для композита на основе полиэтилена превышает соответствующее значение для композита на основе поликарбоната примерно в 2,2 раза.

Выполненные исследования показали, что теплота кристаллизации композитов уменьшается с ростом массовой доли наполнителя при использовании в качестве полимерной матрицы как полиэтилена, так и поликарбоната. При этом композиты на основе полиэтилена оказываются в целом существенно более чувствительными к величине массовой доли наполнителя в плане ее влияния на теплоту кристаллизации. Например, при скорости охлаждения $V_t = 0,0166$ К/с и $\omega = 4,0\%$ значения $q_{кр}$ для композита на основе полиэтилена превышают $q_{кр}$ для чистого полиэтилена в 1,9 раза, а для таких же условий при использовании поликарбоната — лишь в 1,3 раза.

Из полученных данных также следует, что величина $q_{кр}$ для рассматриваемых композитов

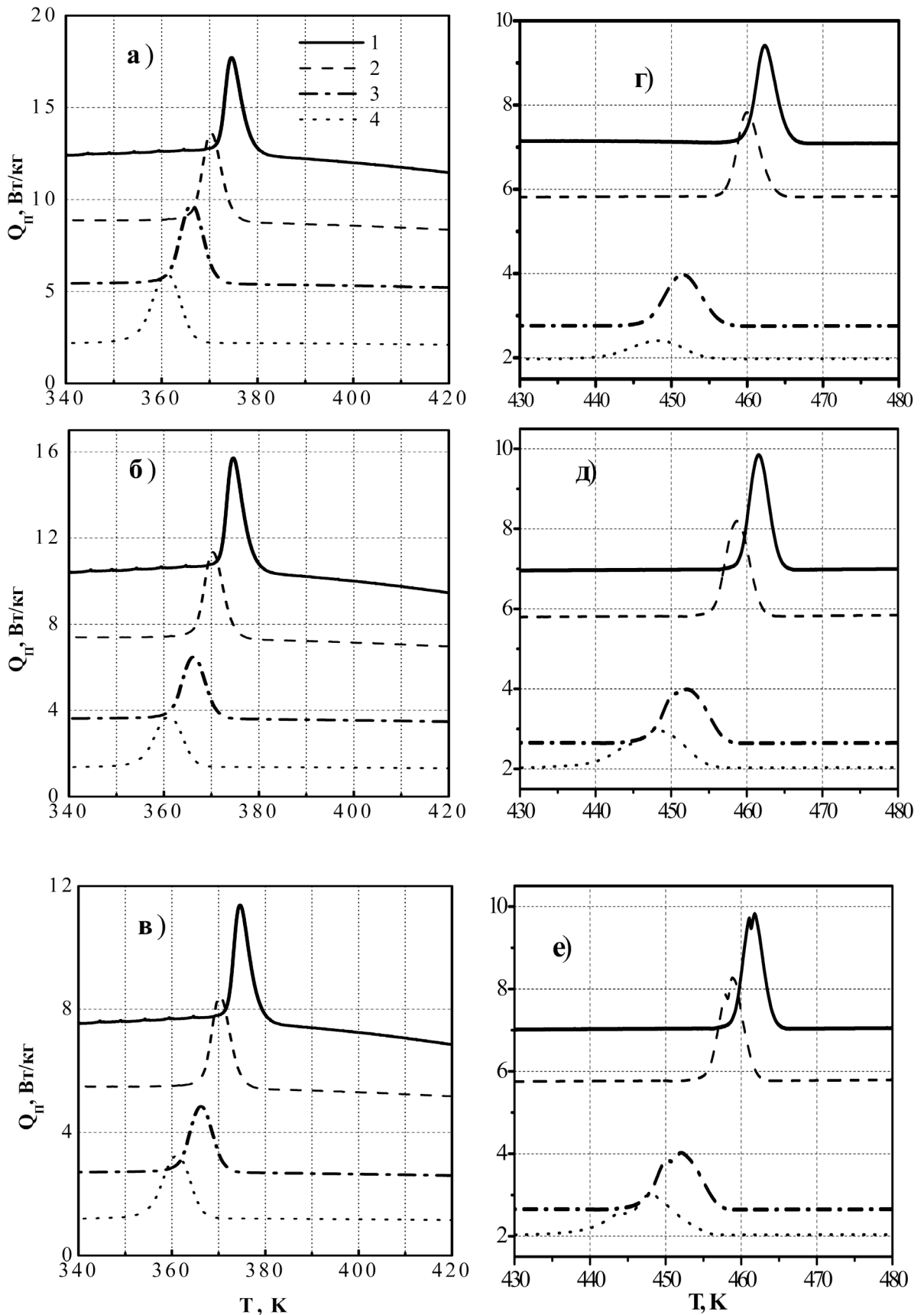


Рис. 2. Экзотермы кристаллизации для композитов на основе полиэтилена (а, б, в) и поликарбоната (г, д, е) при содержании наполнителя $\omega = 0\%$ (а, г), $0,8\%$ (б), $0,3\%$ (д), 4% (в, е) для различных скоростей охлаждения композитов: 1 - $V_t = 0,0166$ К/с; 2 - $V_t = 0,0333$ К/с; 3 - $V_t = 0,1666$ К/с; 4 - $V_t = 0,3333$ К/с

Таблица 1

Значения теплоты кристаллизации $q_{кр}$ и интеграла F для полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена или поликарбоната, наполненных УНТ, при разном содержании ω наполнителя и различных скоростях V_t охлаждения композитов

V_t , К/с	F , $\frac{\text{Вт} \cdot \text{К}}{\text{кг}}$	$q_{кр}$, Дж/кг	F , $\frac{\text{Вт} \cdot \text{К}}{\text{кг}}$	$q_{кр}$, Дж/кг
Матрица – полиэтилен			Матрица – поликарбонат	
$\omega = 0\%$			$\omega = 0\%$	
0,0166	26,96	1624	8,78	529
0,0333	26,03	782	8,72	262
0,0833	25,53	306	8,69	104
0,1666	24,37	146	8,65	52
0,3333	24,30	73	8,06	24
$\omega = 0,8\%$			$\omega = 0,3\%$	
0,0166	21,56	1299	8,52	513
0,0333	20,75	623	8,47	254
0,0833	20,12	241	8,24	99
0,1666	18,34	110	8,06	49
0,3333	18,20	55	7,95	24
$\omega = 4\%$			$\omega = 4\%$	
0,0166	16,13	972	7,44	448
0,0333	14,79	444	7,22	217
0,0833	13,34	160	7,01	84
0,1666	12,79	77	6,88	41
0,3333	12,49	37	3,15	10

существенно уменьшается с ростом скорости их охлаждения. Как видно из табл. 1, для $\omega = 4,0\%$ с повышением скорости V_t от 0,0166 К/с (1 К/мин) до 0,166 К/с (10 К/мин) значение $q_{кр}$ снижается от 972 Дж/кг до 77 Дж/кг при использовании в качестве полимерной матрицы полиэтилена, т.е. примерно в 12,6 раза, и от 448 Дж/кг до 41 Дж/кг – в случае матрицы из поликарбоната, т.е. в 10,9 раза.

Перейдем далее к рассмотрению закономерностей структурообразования для исследуемых композиционных материалов. Как уже отмечалось, первый этап исследования механизмов структурообразования состоял в экспериментальном определении экзотерм кристаллизации полимерных композитов (рис. 2, табл. 2). Остановимся вкратце на освещении результатов этого этапа в плане сравнительного анализа влияния скорости охлаждения V_t и массовой доли наполнителя ω на основные характеристики процесса кристаллизации для композитов на базе полиэтилена и поликарбоната.

Что касается скорости охлаждения V_t , то характер ее влияния на важнейшие характеристики кристаллизации композитов оказывается качественно одинаковым при использовании полимерных матриц из полиэтилена и поликарбоната. А именно, с

ростом V_t наблюдается снижение максимума приведенного теплового потока $Q_{п}$ и его смещение на кривой $Q_{п} = f(T)$ в область более низких температур. Кроме того при повышении скорости охлаждения имеет место уменьшение температур начала T_N и конца T_k кристаллизации.

В количественном же отношении указанные характеристики процесса кристаллизации при одинаковых значениях V_t и ω существенно отличаются для композитов на основе полиэтилена и поликарбоната. Например, при $\omega = 4,0\%$ и $V_t = 0,0833$ К/с (5 К/мин) температура начала кристаллизации составляет 372,7 К и 459,9 К для композиционных материалов с матрицей из полиэтилена и поликарбоната соответственно. То есть разница указанных температур равняется 87,2 К. Отличие температур конца кристаллизации составляет в рассматриваемых условиях 88,1 К.

Согласно полученным данным, величина массовой доли УНТ различным образом влияет на характер экзотерм кристаллизации для композитов на основе полиэтилена и поликарбоната. В последнем случае с увеличением ω происходит трансформация унимодального пика на кривой $Q_{п} = f(T)$ в бимодальный. При использовании же в качестве полимерной

Характеристики процесса кристаллизации полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена и поликарбоната, наполненных углеродными нанотрубками, при разном содержании наполнителя ω и различных скоростях V_t охлаждения композитов

ω , %	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	Q_n^{\max} , Вт/кг	ω , %	T_N , К	T_M , К	T_k , К	ΔT , К	Q_n^{\max} , Вт/кг
Матрица – полиэтилен						Матрица – поликарбонат					
$V_t = 0,0166$ К/с											
0	379,7	374,5	371,5	8,2	17,7	0	467,1	462,3	459,2	7,9	9,4
0,8	380,3	374,6	371,7	8,6	15,8	0,3	465,6	461,5	457,8	7,8	9,8
4	378,8	374,3	370,3	8,5	13,0	4	465,6	461,7; 461,0	458,0	7,6	9,7
$V_t = 0,0333$ К/с											
0	375,7	370,4	365,7	10	13,6	0	465,2	460,0	457,0	8,2	7,8
0,8	376,1	370,3	365,7	10,4	11,4	0,3	463,0	458,6	454,4	8,6	8,2
4	374,9	370,4	365,2	9,7	9,5	4	462,9	458,7; 457,8	454,6	8,3	8,1
$V_t = 0,0833$ К/с											
0	373,4	368,5	363,5	10,1	11,2	0	462,2	457,3	453,6	8,6	7,1
0,8	373,6	368,4	363,4	10,2	9,4	0,3	460,4	456,6	451,5	8,9	6,3
4	372,7	368,5	363,1	9,6	7,3	4	459,9	458,7	451,2	8,7	6,2
$V_t = 0,166$ К/с											
0	371,5	366,2	361,3	10,2	9,8	0	457,9	451,2	446,9	11,0	4,0
0,8	371,9	366,1	361,3	10,7	6,5	0,3	458,1	451,9; 450,1	445,5	12,6	3,98
4	370,5	366,1	360,2	10,3	4,8	4	458,1	452,1; 450,1	445,2	12,9	4,0
$V_t = 0,333$ К/с											
0	367,1	360,8	354,5	12,6	5,9	0	456,5	448,4	441,5	15,0	2,4
0,8	366,6	360,9	354,2	12,4	3,7	0,3	455,6	448,0; 444,0	437,7	17,9	2,9
4	365,8	360,7	353,5	12,3	3,3	4	455,6	448,1; 443,9	436,7	18,9	3,0

матрицы полиэтилена во всем рассматриваемом диапазоне изменения ω и V_t экзотермы кристаллизации содержат лишь унимодальный пик.

На основе полученных в результате экспериментальных исследований экзотерм кристаллизации проводилось теоретическое определение параметров структурообразования.

На начальной стадии кристаллизации (стадии нуклеации) для рассматриваемых нанокомпозитов определялся приведенный параметр нуклеации a_m и приведенный транспортный барьер K_m .

$$a_m = Z/k(\Delta H_m^0)^m, K_m = A \exp(\Delta E/kT_N). \quad (2)$$

Помимо этого анализировалась размерность кристаллообразования, отвечающая различным значениям m .

Величины a_m и K_m определялись с применением уравнения нуклеации [23].

$$\ln \left\{ V_t [(m+1)T_N - T_M^0] (T_M^0)^m / T_N^2 (\Delta T)^{m+1} \right\} = \ln (K_m/a_m) - a_m (T_M^0)^m / T_N (\Delta T)^m. \quad (3)$$

Результаты решения данного уравнения методом наименьших квадратов с использованием полученных из экзотерм кристаллизации значений T_N и ΔT , а также с учетом известных равновесных температур плавления T_M^0 для рассматриваемых полимерных матриц, представлены в табл. 3. Здесь приведены данные, отвечающие двум значениям параметра формы: $m = 1$ и $m = 2$. Первое из этих значений соответствует плоскостному механизму кристаллизации, второе – объемному. Как видно,

Таблица 3

Параметры структурообразования на начальной стадии кристаллизации полимерных композитов на основе полиэтилена и поликарбоната при различном содержании наполнителей ω

$\omega, \%$	$a_1, \text{К}$	$K_1, 1/\text{с}$	R_1	$a_2, 10^{-6} \text{К}$	$K_2, 1/\text{с}$	R_2
Матрица – полиэтилен						
0	0,149	0,059	0,79	2,621	0,114	0,943
0,8	0,186	0,047	0,779	2,872	0,085	0,921
4	0,238	0,012	0,745	4,384	0,046	0,971
Матрица – поликарбонат						
0	0,325	0,056	0,8142	1,82	0,940	0,9997
0,3	0,356	0,025	0,8964	2,13	0,470	0,9945
4	0,362	0,022	0,8821	2,18	0,450	0,9946

корреляция между результатами экспериментов и расчетов является весьма удовлетворительной как для $m = 1$, так и для $m = 2$. Хотя при $m = 1$ величины коэффициентов корреляции R_1 оказываются заметно меньшими, чем коэффициентов R_2 при $m = 2$. Таким образом, согласно полученным данным на начальной стадии кристаллизации имеют место два механизма структурообразования – плоскостной, двумерный ($m = 1$) и объемный, трехмерный ($m = 2$). При этом превышение величин R_2 над R_1 свидетельствует о несколько большей доле объемного механизма в сравнении с плоскостным. Данное утверждение справедливо для композитов как на основе полиэтилена, так и на основе поликарбоната.

Как показали результаты решения уравнения (2), для рассматриваемых композитов приведенный параметр нуклеации a_m растет с увеличением массовой доли наполнителя ω , что отвечает повышению скорости кристаллизации. Что же касается приведенного транспортного барьера K_m , то его значения с ростом ω , напротив, снижаются. Это указывает на увеличение ограничений по транспорту сегментов матрицы через поверхность ламель-кристалл.

Остановимся далее на анализе особенностей структурообразования рассматриваемых нанокompозитов на второй стадии кристаллизации – кристаллизации в объеме материала в целом. Здесь нахождению подлежал прежде всего псевдопараметр формы n , связанный с механизмом кристаллизации в части его пространственных характеристик. Данный параметр определялся с использованием экспериментальных экзотерм кристаллизации и стандартного уравнения Колмогорова-Аврами

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp(-K_n \tau^n). \quad (4)$$

Согласно полученным данным расхождения экспериментальных и расчетных значений $\alpha(\tau)$ при использовании уравнения (4) являются весьма

существенными (см. величины дисперсии χ^2 для уравнения 4 в табл. 4).

Ввиду этого была рассмотрена возможность анализа результатов экспериментальных исследований в предположении наличия двух механизмов кристаллообразования, первый из которых связан с кристаллизацией собственно полимерной матрицы (реализующейся на флуктуациях плотности полимера), и второй – с кристаллизацией, в которой роль ее центров выполняют частицы наполнителя.

Соответственно анализ результатов экспериментальных исследований проводился в рамках модифицированного уравнения Колмогорова-Аврами

$$\alpha(\tau) = f \left[1 - \exp(-K_n' \tau^{n'}) \right] + (1-f) \cdot \left[1 - \exp(-K_n'' \tau^{n''}) \right], \quad (5)$$

здесь f – относительная доля механизма кристаллизации, связанного с кристаллизацией собственно полимерной матрицы; надстрочные индексы «'» и «''» относят величины к первому и второму из указанных механизмов.

Как видно из табл. 4, для полиэтилена значение псевдопараметра формы $n \approx 3$, а для поликарбоната $n \approx 4$. Это означает, что в первом случае кристаллизация происходит по объемному механизму, а во втором – по механизму напряженной матрицы.

Что же касается второго механизма кристаллизации, когда роль ее центров выполняют частицы УНТ, то для композитов на основе поликарбоната при всех значениях ω псевдопараметр формы $n \approx 2$, т.е. механизм кристаллизации является плоскостным. Для композитов на основе полиэтилена данный механизм зависит от массовой доли наполнителя. При сравнительно небольших значениях ω псевдопараметр формы $n \approx 3$, а при увеличении ω уменьшается до $n \approx 2$. Таким образом, в этом случае второй механизм кристаллизации трансформируется с ростом ω от объемного к плоскостному.

Параметры структурообразования на стадии кристаллизации в объеме полимерных композитов на основе поликарбоната при различной доле УНТ ω и разной скорости охлаждения V_t

$V_t, K/c$	Уравнение (4)			Уравнение (5)				
	n	$K_n, 10^{-5}K^n$	$\chi^2, 10^{-5}$	f	$K'_n, 10^{-5}K^n$	n''	$K''_n, 10^{-5}K^{n''}$	$\chi^2, 10^{-5}$
Матрица – полиэтилен, $\omega = 0,8\%$								
0,0166	3,1	286	51	0,79	89	2,80	219	1
0,0333	3,2	391	79	0,84	39	2,8	441	2
0,1666	3,3	191	86	0,84	64	2,8	149	7
0,3333	3,2	158	49	0,80	45	2,9	149	5
Матрица – полиэтилен, $\omega = 4\%$								
0,0083	3,2	412	91	0,75	74	2,20	849	2
0,0333	3,3	245	83	0,74	38	2,10	341	3
0,1666	3,5	211	81	0,72	20	2,10	151	2
0,3333	3,6	184	90	0,76	19	2,10	134	4
Матрица – поликарбонат, $\omega = 0,3\%$								
0,0083	4,4	440	86	0,81	75	2,20	854	2
0,0333	4,2	270	93	0,85	39	2,30	322	2
0,0833	4,1	250	95	0,79	11	2,30	180	1
0,3333	4,0	215	82	0,75	21	2,10	129	4
Матрица – поликарбонат, $\omega = 4\%$								
0,0083	4,3	431	81	0,84	70	2,10	744	1
0,0333	4,1	263	94	0,83	32	2,20	341	3
0,0833	4,2	244	93	0,77	15	2,20	175	3
0,3333	4,1	219	88	0,71	17	2,10	129	5

Важно также отметить, что согласно полученным данным доля первого из рассматриваемых механизмов кристаллизации оказывается доминирующей как для композитов на основе полиэтилена, так и поликарбоната (см. значения f в табл. 4).

Выводы

1. Выполнены экспериментальные исследования коэффициентов теплопроводности и удельной теплоты кристаллизации нанокомпозитов на основе полиэтилена и поликарбоната при использовании в качестве наполнителя углеродных нанотрубок. Показано, что тип полимерной матрицы оказывает значительное влияние на указанные теплофизические характеристики. Установлено, что теплота кристаллизации рассматриваемых нанокомпозитов существенно зависит от массовой доли наполнителя и скорости их охлаждения при большей чувствительности нанокомпозитов на основе полиэтилена к изменению указанных параметров.

2. Получены данные экспериментально-теоретических исследований по установлению механизмов структурообразования при кристаллизации из рас-

плава рассматриваемых полимерных композитов в условиях варьирования массовой доли наполнителя и скорости охлаждения композитов. Показано, что:

а) на стадии нуклеации для композитов на основе полиэтилена и поликарбоната наблюдается два механизма структурообразования плоскостной и объемный при несколько большей доле объемного;

б) на стадии кристаллизации во всем объеме материала для обоих типов разработанных композитов кристаллизация происходит по двум механизмам. Первый из них касается кристаллизации собственно матрицы, второй – кристаллизации, центрами которой служат частички наполнителя. Для композитов на основе поликарбоната второй механизм является плоскостным, для композитов на основе полиэтилена он изменяется при увеличении массовой доли наполнителя от объемного к плоскостному.

Символьные обозначения

a_m – приведенный параметр нуклеации, К;
 $q_{кр}$ – удельная теплота кристаллизации, Дж/кг;
 ΔE – энергия активации, Дж; Q_n – приведенный тепловой поток, Вт/кг; R – коэффициент корреля-

ции; T_N , T_k — температура начала и окончания кристаллизации, К; ΔT — температурный интервал кристаллизации, К; T_M^0 — температура расплава, отвечающая максимальному значению теплового потока, К; t — время, с; ΔH_m^0 — энтальпия плавления, Дж/кг; k — постоянная Больцмана, Дж/К; K_m — приведенный транспортный барьер, 1/с; K_n — эффективная константа скорости, K^n ; m — безразмерный параметр формы; n — псевдопараметр формы; V_t — скорость охлаждения, К/с; Z — энергия нуклеации, Дж; α — относительная объемная доля кристаллической фазы; τ — приведенное время, $\tau = V_t \cdot t$, К; λ — коэффициент теплопроводности, Вт/м·К; χ^2 — дисперсия; ω — массовая доля наполнителя.

Аббревиатуры

УНТ — углеродные нанотрубки;
CVD (Chemical Vapor Deposition) — химическое парофазное осаждение.

Литература

- [1] Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes [Text] / Wei Cui, Feipeng Du, Jinchao Zhao, Wei Zhang, Yingkui Yang, Xiaolin Xie, Yiu-Wing Mai // Carbon. — Vol. 49. — 2011. — P. 495-500. — ISSN: 0008-6223.
- [2] Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties of Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins [Text] / Julia A. King, Michael D. Via, Jeffrey A. Caspary, Mary M. Jubinski, Ibrahim Miskioglu, Owen P. Mills, Gregg R. Bogucki // Journal of Applied Polymer Science. — Vol. 118. — 2010. — P. 2512-2520. — ISSN: 0021-8995.
- [3] Hernandez-Montelongo J. Porous silicon-cyclodextrin based polymer composites for drug delivery applications [Text] / J. Hernandez-Montelongo, N. Naveas, S. Degoutin, N. Tabary, F. Chai, V. Spampinato, G. Ceccone, F. Rossi, V. Torres-Costa, M. Manso-Silvan, B. Martel. — Carbohydrate Polymers. — Vol. 110. — 2014. — P. 238-252. — ISSN: 0144-8617.
- [4] Kingshuk D. Utilization of Conducting Polymers in Fabricating Polymer Electrolyte Membranes for Application in Direct Methanol Fuel Cells [Text] / Kingshuk Dutta, Piyush Kumar, Suparna Das and Patit P. Kundu. — Polymer Reviews. — Vol. 54. — 2014. — P. 1-32. — ISSN: 15583724, 15583716.
- [5] Han Z. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review [Text] / Z. Han, A. Fina // Prog. Polym. Sci. — Vol. 36. — 2011. — P. 914-944. - ISSN: 0079-6700.
- [6] Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties: Comparison of Carbon Black/Polycarbonate and Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins [Text] / Julia A. King, Michael D. Via, Michelle E. King, Ibrahim Miskioglu, Gregg R. Bogucki // Journal of Applied Polymer Science. — Vol. 121. — 2011. — P. 2273-2281. — ISSN: 0021-8995.
- [7] Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities [Text] / Sheng Shen, Asegun Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng and Gang Chen // Nature nanotechnology. — Vol. 5. — 2010. — P. 251-255. — ISSN: 1748-3387.
- [8] Samanvaya S. Polymer-Particle Composites: Phase Stability and Applications in Electrochemical Energy Storage [Text] / Samanvaya Srivastava, Jennifer L. Schaefer, Zichao Yang, Zhengyuan Tu and Lynden A. Archer. — Advanced Material. — Vol. 26. — 2014. — P. 201-234. — ISSN: 0935-9648.
- [9] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.1: Кристаллическая структура, морфология, дефекты [Текст] / Вундерлих Б.. — М.: Мир, 1979. — 624 с.
- [10] Cevallos J. G. Polymer Heat Exchangers — History, Opportunities and Challenges [Text] / Juan Gabriel Cevallos, Arthur E. Bergles, Avram Bar Cohen, Peter Rodgers, Satyandra K. Gupta. — Heat Transfer Engineering. — Vol. 33.— 2012. — P. 1075-1093. — ISSN: 0145-7632.
- [11] Jesumathy S. Experimental study of enhanced heat transfer by addition of CuO nanoparticle [Text] / Stella Jesumathy, M. Udayakumar, S. Suresh. — Heat Mass Transfer. — Vol. 48. — 2012. — P. 965– 978. — ISSN: 0017-9310.
- [12] Wang Q. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks [Text] / Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T. Joen, A. Jacobi. — International Journal of Refrigeration. — Vol. 38.— 2012. — P. 7– 26. — ISSN: 0140-7007.
- [13] Yuchun Q. Experimental Investigation of a Novel Polymeric Heat Exchanger Using Modified Polypropylene Hollow Fibers [Text] / Yuchun Qin, Baoan Li, Shichang Wang. — Industrial & Engineering Chemistry Research. — Vol. 51. — 2012. — P. 882– 890. — ISSN: 0888-5885.
- [14] Elias M.M. Effect of nanoparticle shape on the heat transfer and thermodynamic performance of a shell and tube heat exchanger. [Text] / M.M. Elias, M. Miqdad, I.M. Mahbubul, R. Saidur, M. Kamalisarvestani, M.R. Sohel, Arif Hepbasli, N.A. Rahim, M.A. Amalina. — International Communications in Heat and Mass Transfer. — Vol. 44. — 2013. — P. 93– 99.- ISSN: 0735-1933.
- [15] Lebovka N. I. Phase behavior, microstructure and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite [Text] / Lebovka N. I., Lysenkov E. A., Goncharuk A. I., Gomza Yu. P., Klepko V. V., Boiko Yu. P. — Journal of Composite Materials. — Vol. 45, №. 24. — 2011. — P. 2555-2566. — ISSN: 2166-479X.
- [16] Долинский А.А. Теплофизические свойства полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поли-

- карбоната [Текст] / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. — №2. — 2015. — С. 12-19. — ISSN: 0204-3602.
- [17] Долинский А.А. Зависимость структурообразования от метода получения микро- и нанокompозитных полимерных материалов [Текст] / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. — №3. — 2015. — С. 5-15. — ISSN: 0204-3602.
- [18] Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію [Текст] / Р.В. Дінжос, Н.М. Фіалко, Е.А. Лисенков // Журнал нано- та електронної фізики. — Т. 7, № 3. — 2015. — С. 03022-1 — 03022-5. - ISSN: 2077-6772.
- [19] Giovanni A. L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids [Text] / A. L. Giovanni // Int. J. Thermophys. — Vol. 29. — 2008. — P. 664–677. — ISSN: 0195-928X.
- [20] Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров [Текст] / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.
- [21] Малежик А.В. Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического разложения [Текст] / А.В. Малежик, Ю.И. Семенов, В.В. Янченко // Журнал прикладной химии. — Т.78. — 2005. — С. 938-943. - ISSN: 0044-4618.
- [22] Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля [Текст] / Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза и др. // Украинский химический журнал. — Т. 76, №5. — 2010. — С. 29-36. — ISSN: 0041-6045.
- [23] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.2: Зарождение, рост и отжиг кристаллов [Текст] / Вундерлих Б.. — М.: Мир, 1979. — 574 с.

Fialko N. M.¹, Dinzhos R. V.², Navrodskaia R. A.¹

¹ Institute of Engineering Thermophysics, of National Academy of Sciences of Ukraine. Ukraine, Kiev

² Nikolaev National University named after V.A. Sukhomlinsky. Ukraine, Nikolaev

EFFECT OF POLYMER MATRIX TYPE ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES AND STRUCTURE FORMATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES

The results of experimental studies of heat conductivity and specific heat of crystallization for polymers filled with carbon nanotubes are presented. The data of comparing these characteristics for the polymer matrix with a relatively high (polyethylene) and low (polycarbonate) crystallinity are given. The regularities of the effect of cooling velocity on the value of the specific heat of crystallization of nanocomposites considered are determined. For developed polymer nanocomposites with different matrices the comparative analysis of the mechanisms of structure formation in the process of crystallization is done on the basis of experimental and theoretical studies. The features of these mechanisms at the nucleation stage (initial stage of crystallization) and the stage of composites crystallization in the volume of the material as a whole are revealed.

Keywords: polymer nanocomposites; carbon nanotubes; coefficient of heat conductivity; heat of crystallization; mechanisms of structure formation.

References

- [1] Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes / Wei Cui, Feipeng Du, Jinchao Zhao, Wei Zhang, Yingkui Yang, Xiaolin Xie, Yiu-Wing Mai // Carbon. — Vol. 49. — 2011. — P. 495-500. — ISSN: 0008-6223.
- [2] Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties of Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins / Julia A. King, Michael D. Via, Jeffrey A. Caspary, Mary M. Jubinski, Ibrahim Miskioglu, Owen P. Mills, Gregg R. Bogucki // Journal of Applied Polymer Science. — Vol. 118. — 2010. — P. 2512-2520. — ISSN: 0021-8995.
- [3] Hernandez-Montelongo J. Porous silicon-cyclodextrin based polymer composites for drug delivery applications / J. Hernandez-Montelongo, N. Naveas, S. Degoutin, N. Tabary, F. Chai, V. Spampinato, G. Ceccone, F. Rossi, V. Torres-Costa, M. Manso-Silvan, B. Martel. — Carbohydrate Polymers. — Vol. 110. — 2014. — P. 238-252. — ISSN: 0144-8617.

- [4] Kingshuk D. Utilization of Conducting Polymers in Fabricating Polymer Electrolyte Membranes for Application in Direct Methanol Fuel Cells / Kingshuk Dutta, Piyush Kumar, Suparna Das and Patit P. Kundu. — Polymer Reviews. — Vol. 54. — 2014. — P. 1-32. — ISSN: 15583724, 15583716.
- [5] Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review // Prog. Polym. Sci. — Vol. 36. — 2011. — P. 914-944. - ISSN: 0079-6700.
- [6] Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties: Comparison of Carbon Black/Polycarbonate and Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins / Julia A. King, Michael D. Via, Michelle E. King, Ibrahim Miskioglu, Gregg R. Bogucki // Journal of Applied Polymer Science. — Vol. 121. — 2011. — P. 2273-2281. — ISSN: 0021-8995.
- [7] Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities / Sheng Shen, Asegun Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng and Gang Chen // Nature nanotechnology. — Vol. 5. — 2010. — P. 251-255. — ISSN: 1748-3387.
- [8] Samanvaya S. Polymer–Particle Composites: Phase Stability and Applications in Electrochemical Energy Storage / Samanvaya Srivastava, Jennifer L. Schaefer, Zichao Yang, Zhengyuan Tu and Lynden A. Archer. — Advanced Material. — Vol. 26. — 2014. — P. 201-234. — ISSN: 0935-9648.
- [9] Wunderlich B. Physics of macromolecules. Vol.1: The crystal structure, morphology, defects. — M.: Mir, 1979. — 624 p. (Rus).
- [10] Cevallos J. G. Polymer Heat Exchangers — History, Opportunities and Challenges [Text] / Juan Gabriel Cevallos, Arthur E. Bergles, Avram Bar Cohen, Peter Rodgers, Satyandra K. Gupta. — Heat Transfer Engineering. — Vol. 33. — 2012. — P. 1075-1093. — ISSN: 0145-7632.
- [11] Jesumathy S. Experimental study of enhanced heat transfer by addition of CuO nanoparticle / Stella Jesumathy, M. Udayakumar, S. Suresh. — Heat Mass Transfer. — Vol. 48. — 2012. — P. 965– 978. — ISSN: 0017-9310.
- [12] Wang Q. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks / Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T Joen, A. Jacobi. — International Journal of Refrigeration. — Vol. 38.— 2012. — P. 7– 26. — ISSN: 0140-7007.
- [13] Yuchun Q. Experimental Investigation of a Novel Polymeric Heat Exchanger Using Modified Polypropylene Hollow Fibers / Yuchun Qin, Baoan Li, Shichang Wang. — Industrial & Engineering Chemistry Research. — Vol. 51. — 2012. — P. 882– 890. — ISSN: 0888-5885.
- [14] Elias M.M. Effect of nanoparticle shape on the heat transfer and thermodynamic performance of a shell and tube heat exchanger / M.M. Elias, M. Miqdad, I.M. Mahbulul, R. Saidur, M. Kamalisarvestani, M.R. Sohel, Arif Hepbasli, N.A. Rahim, M.A. Amalina. — International Communications in Heat and Mass Transfer. — Vol. 44. — 2013. — P. 93– 99. — ISSN: 0735-1933.
- [15] Lebovka N. I. Phase behavior, microstructure and percolation of poly (ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite / Lebovka N. I., Lysenkov E. A., Goncharuk A. I., Gomza Yu. P., Klepko V. V., Boiko Yu. P. — Journal of Composite Materials. — Vol. 45, №. 24. — 2011. — P. 2555-2566. — ISSN: 2166-479X.
- [16] Dolinskyi A.A. Thermophysical properties of polymer micro- and nanocomposites based on polycarbonate / A.A. Dolinskyi, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodskaia // Industrial Heat Engineering. — №2. — 2015. — P. 12-19. — ISSN: 0204-3602 (Rus).
- [17] Dolinskyi A.A. Dependence of structure formation from method of receiving of polymer micro- and nanocomposite / A.A. Dolinskyi, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodskaia // Industrial Heat Engineering. — №3. — 2015. — P. 5-15. — ISSN: 0204-3602 (Rus).
- [18] Dinzhos R.V. Features of composites heat conductivity based on thermoplastic polymers and aluminum particles / R.V. Dinzhos, N.M. Fialko, Lysenkov E.A. // J. nano- and electronic physics. — 2015. — T. 7, № 3. — P. 03022-1 – 03022-5. ISSN: 2077-6772 (Ukr).
- [19] Giovanni A. L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids // Int. J. Thermophys. — Vol. 29. — 2008. — P. 664–677. ISSN: 0195-928X.
- [20] Bershtein V.A. Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers. — L.: Chemistry, 1990. — 256 p. (Rus).
- [21] Malezhik A.V., Sementsov Y.I., Yanchenko V.V. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition method // Journal of Applied Chemistry. — Vol.78. — 2005. — P. 938-943. ISSN: 0044-4618 (Rus).
- [22] Lemesh N.V. The structure of multilayer carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of ethylene on nickel nanoparticles / N.V. Lemesh, E.A. Lysenkov, Y.P. Gomza et al. // Ukrainian Chemical Journal. — Vol. 76, №5. — 2010. — P. 29-36. — ISSN: 0041-6045 (Rus).
- [23] Wunderlich B. Physics of macromolecules. Vol.2: Nucleation, growth and annealing of crystals. — M.: Mir, 1979. — 574 p. (Rus).