

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Для широкого диапазона изменения массовой доли наполнителя (от 0,2 до 10%) представлены результаты экспериментальных исследований коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокomпозитов на основе поликарбоната, наполненного УНТ или микрочастицами алюминия, при использовании для их получения методов, базирующихся на смешении компонентов в сухом виде и в расплаве полимера. Приводятся данные о влиянии рассматриваемых методов на величины перколяционных порогов. Рассматриваются результаты оценки себестоимости исследуемых композиционных материалов, полученных с применением сопоставляемых методов. [dx.doi.org/10.29010/082.8]

Ключевые слова: полимерные микро- и нанокomпозиты; теплопроводность; пороги перколяции; углеродные нанотрубки.

Введение

Необходимость применения принципиально новых материалов для различных технических конструкций обусловлена в большой мере повышением требований к их эксплуатационным характеристикам. К таким материалам относятся, в частности, полимерные микро- и нанокomпозиты, характеризующиеся рядом специальных свойств. [1–7].

Анализ состояния исследований, касающихся физических свойств полимерных микро- и нанокomпозиционных материалов, свидетельствует о том, что эти свойства могут существенно зависеть от методов получения данных материалов [8–11]. Особый интерес представляет изучение закономерностей влияния методов получения полимерных микро- и нанокomпозитов на их теплопроводящие свойства. Это связано с перспективами применения как высоко-, так и низкотеплопроводных модификаций данных композитов в различных технических устройствах.

Формулировка цели исследований

Цель настоящей работы – определение условий эффективного применения различных методов получения полимерных микро- и нанокomпозиционных материалов на основе поликарбоната в плане обеспечения их улучшенных теплопроводящих характеристик.

Постановка задачи и методика проведения исследований

Рассмотрению подлежали следующие методы синтеза полимерных композитов: во-первых, метод, в котором смешение компонентов, находящихся в сухом виде, производится с использованием магнитной мешалки и ультразвукового диспергатора при дальнейшем горячем прессовании полученной композиции (метод А); и во-вторых, метод, основанный на смешении компонентов в расплаве полимера с применением дискового экструдера при дальнейшем придании композиту необходимой формы способом горячего прессования (метод В).

Эти методы использовались для получения композитов на основе частично-кристаллического поликарбоната с применением в качестве наполнителей углеродных нанотрубок (УНТ) или микрочастиц алюминия. Применяемые в ходе исследований углеродные нанотрубки изготавливались методом CVD (англ. Chemical vapor deposition – химическое парофазное осаждение). Содержание минеральных примесей в них составляло ~ 0,1%. Удельная площадь поверхности УНТ, определенная адсорбцией N₂, 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. Производитель углеродных трубок – ООО «Спецмаш».

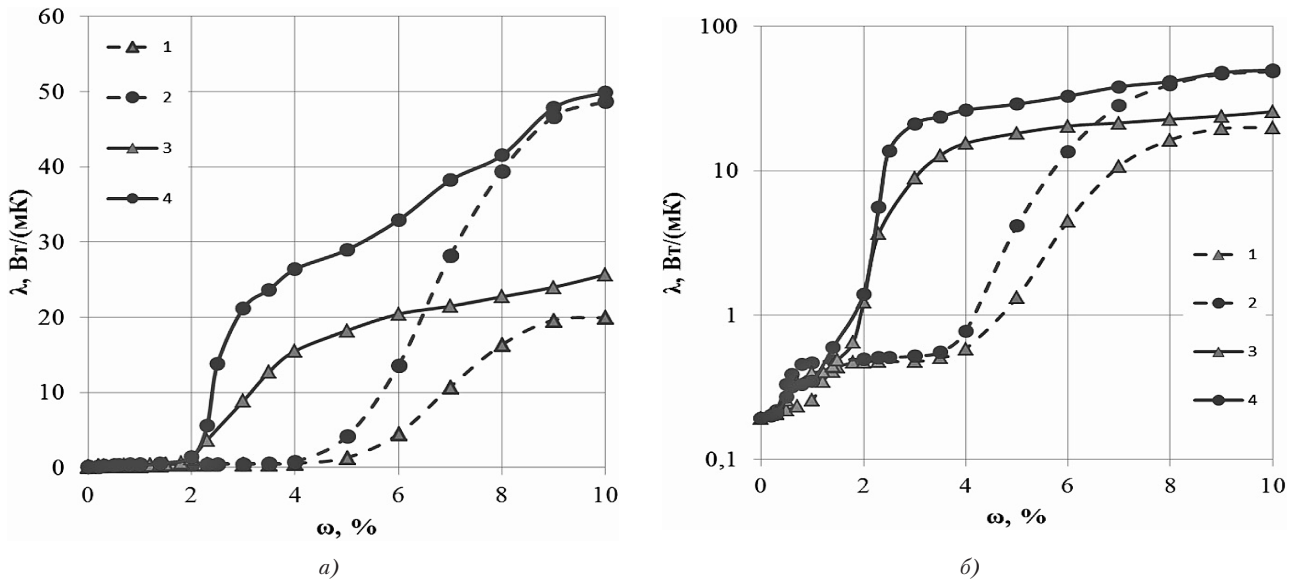


Рис. 1. Зависимость от массовой доли наполнителя коэффициентов теплопроводности полимерных композитов на основе поликарбоната, полученных с использованием методов смешения компонентов в сухом виде (1, 2) и в расплаве полимера (3, 4) при наполнении полимерной матрицы микрочастицами алюминия (1, 3) и УНТ (2, 4): а), б) – линейная и логарифмическая шкала по оси ординат соответственно

Используемые в качестве наполнителя микрочастицы алюминия были получены из алюминиевых опилок посредством их растирания в шаровой мельнице до образования частиц размером (0,5...1) мкм. Коэффициент теплопроводности полимерных композитов определялся с использованием модифицированного прибора ИТ- λ -400.

При оценке себестоимости разрабатываемых композитов стоимость их компонентов принималась по данным Лондонской товарной биржи.

Изложение основного материала исследований

На рис. 1 приведены характерные результаты экспериментальных исследований по определению коэффициентов теплопроводности полимерных композитов на основе поликарбоната, наполненного углеродными нанотрубками или микрочастицами алюминия, при использовании для получения рассматриваемых композитов вышеуказанных методов А и В. Рис. 2 иллюстрирует зависимость от массовой доли наполнителя величины $\Delta\lambda$, представляющей собой отличие коэффициентов теплопроводности полимерных композитов, которые получены с использованием методов В и А. Как следует из представленных данных, для рассматриваемых материалов могут иметь место существенные расхождения в значениях коэффициентов теплопроводности, отвечающих разным методам их получения. Так, эти расхождения достигают 25,6 Вт/(м·К) при наполнении поликарбоната УНТ и 16,9 Вт/(м·К) при его наполнении микрочастицами Al.

Что касается зависимостей $\Delta\lambda = f(\omega)$, то они имеют в целом сходный характер для поликарбона-

та, наполненного УНТ и микрочастицами Al. А именно, низким значениям массовой доли наполнителя ω отвечают пренебрежимо малые величины $\Delta\lambda$. С ростом ω значения $\Delta\lambda$ увеличиваются, достигают максимума и затем достаточно резко снижаются. То есть, отличия значений λ , соответствующие разным методам получения композитов, оказываются весьма существенными лишь в диапазоне изменения массовой доли наполнителей от 2,5 до 8%.

Следует также отметить, что для поликарбоната, наполненного УНТ, максимальные значения коэффициента теплопроводности, достигаемые в рассматриваемых условиях, незначительно зависят от применяемого метода получения композитов. Что

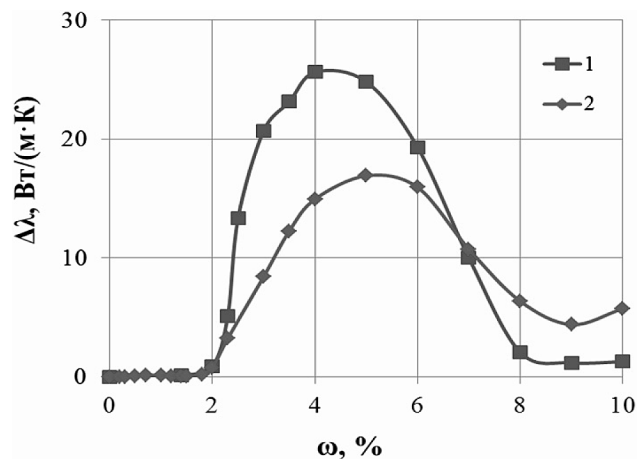


Рис. 2. Отличие коэффициентов теплопроводности композиционных материалов $\Delta\lambda$ на основе поликарбоната, отвечающих различным методам их получения при наполнении полимерной матрицы микрочастицами алюминия (2) и углеродными нанотрубками (1)

же касается поликарбоната, наполненного микро-частицами Al, то максимальные значения λ , отвечающие методу B, превышают соответствующие величины для метода A примерно на 20% (рис. 1а).

Согласно приведенным данным (рис. 1б) методы получения рассматриваемых композиционных материалов оказывают существенное влияние на положение так называемых перколяционных порогов, отвечающих скачкообразному изменению их коэффициентов теплопроводности. При этом, значения данных порогов являются меньшими для метода B при наполнении поликарбоната как УНТ, так и микрочастицами Al. Что касается первого перколяционного порога, отвечающего образованию перколяционных кластеров из частиц наполнителя, то при наполнении поликарбоната УНТ он составляет 0,5% для метода A и 0,3% для метода B, а при наполнении микрочастицами Al соответственно 1,05% и 0,35%. Второй перколяционный порог, отвечающий формированию перколяционных сеток, достигается для УНТ при $\omega = 4\%$ в случае метода A, и 1,2% — метода B, а для микрочастиц Al при $\omega = 4\%$ и 1,8% соответственно.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что характер зависимости $\lambda = f(\omega)$ существенно зависит от методов получения рассматриваемых композиционных материалов. А именно, для композитов, полученных с использованием метода A, заметный рост коэффициента теплопроводности λ начинается при больших, чем для метода B значениях ω , отвечающих второму перколяционному порогу. При этом данный рост в случае метода A остается весьма интенсивным до значений ω , равных примерно 8%, а затем существенно замедляется.

При использовании же для получения рассматриваемых композитов метода B область резкого повышения их коэффициентов теплопроводности ограничивается существенно меньшими значениями массовой доли наполнителя ω . Так, при наполнении поликарбоната УНТ данная величина ω равняется примерно 3%, а при наполнении микро-частицами Al — около 4%. Далее с повышением ω темп увеличения λ заметно снижается.

Что касается описанных закономерностей влияния методов получения рассматриваемых полимерных композитов на их теплопроводящие свойства, то они непосредственно связаны со степенью равномерности распределения наполнителя в полимерной матрице. Более высокие значения коэффициентов теплопроводности композитов, полученных с использованием метода B, обусловлены большей равномерностью распределения наполнителя в расплаве полимера. Указанная повышенная равномерность служит причиной более эффективного формирования перколяционных структур, являющихся своеобразными высокотеплопроводящими

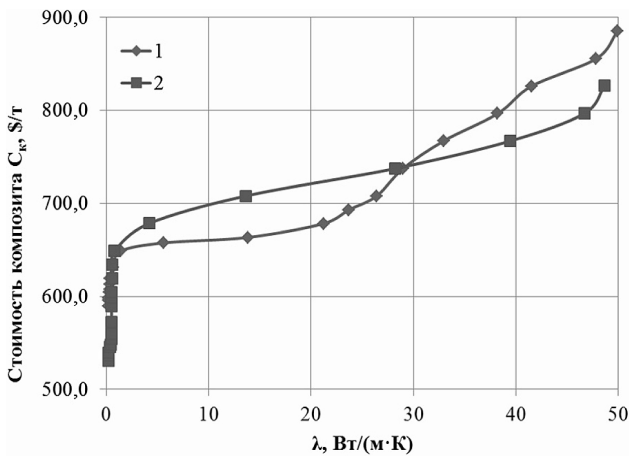
каналами. Данное обстоятельство и определяет увеличение коэффициентов теплопроводности композитов, полученных по методу B.

Как следует из результатов выполненных экспериментальных исследований, влияние метода получения композитов на их теплопроводящие свойства оказывается в целом более существенным для поликарбоната, наполненного УНТ, чем при его наполнении микрочастицами алюминия. Это объясняется тем, что формирование перколяционных структур из УНТ ввиду их значительной относительной длины в большей мере зависит от равномерности распределения наполнителя в полимерной матрице. Так что повышение степени равномерности распределения в полимерной матрице УНТ в случае их получения по методу B приводит к более эффективному формированию перколяционных кластеров и сеток.

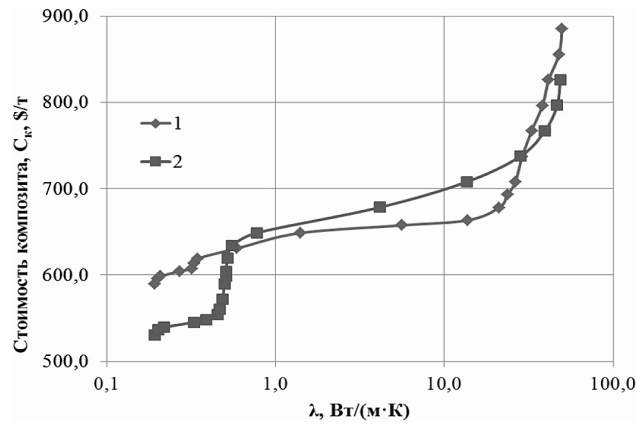
При выборе того или иного метода получения полимерных композиционных материалов помимо их теплопроводящих свойств могут приниматься во внимание и другие критерии эффективности применения данных методов. Одним из важных критериев, очевидно, является себестоимость получаемого композита. Что касается метода A, то при заданном значении коэффициента теплопроводности композита данный метод характеризуется с одной стороны более низкой стоимостью его реализации, с другой — большей стоимостью компонентов композиционного материала в связи с большей массовой долей дорогостоящего наполнителя. Таким образом, в общей себестоимости получения полимерных композитов фигурируют два конкурирующих фактора. Первый из них, касающийся себестоимости собственно технологии, и второй — себестоимости компонентов композиционного материала. При доминировании того или иного фактора более предпочтительным оказывается соответствующий метод.

Зависимости себестоимости рассматриваемых композиционных материалов от величины их коэффициента теплопроводности для сопоставляемых методов получения композитов представлены на рис. 3, 4 в линейной и логарифмической координатах. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, для поликарбоната, наполненного УНТ, в области значений λ меньше 0,6 Вт/(м·К) себестоимость композитов, полученных на основе метода A, оказывается более низкой. В области же значений λ от 0,6 до 29 Вт/(м·К) она напротив превышает соответствующую величину для метода A. И далее при $\lambda > 29$ Вт/(м·К) метод A вновь становится более предпочтительным в плане стоимости получаемых композитов.

Что касается указанных выше конкурирующих факторов в формировании себестоимости рассматриваемых композитов, то применительно к поли-

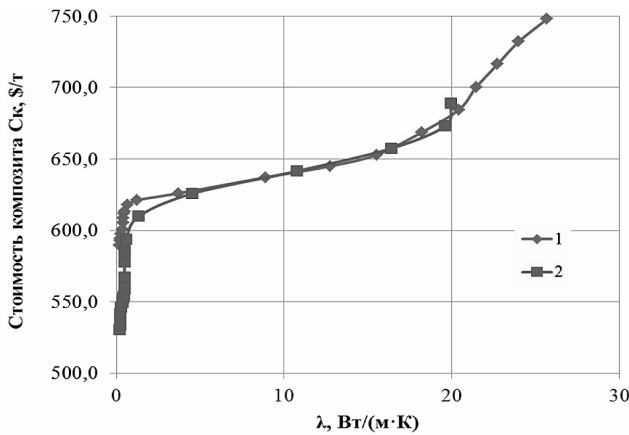


а)

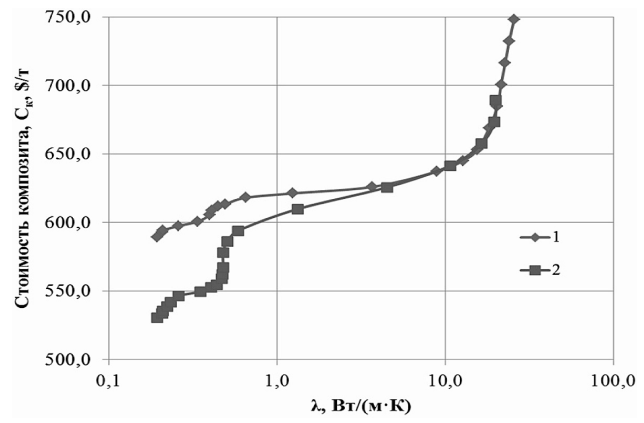


б)

Рис. 3. Себестоимость композиционных материалов на основе поликарбоната, наполненного углеродными нанотрубками, для различных методов получения композитов: метод В (1); метод А (2); а), б) — линейная и логарифмическая шкала по оси абсцисс соответственно



а)



б)

Рис. 4. Себестоимость композиционных материалов на основе поликарбоната, наполненного микрочастицами алюминия, для различных методов получения композитов: метод В (1); метод А (2); а), б) — линейная и логарифмическая шкала по оси абсцисс соответственно

карбонату, наполненному УНТ, они соотносятся следующим образом. В области $\lambda < 0,6$ Вт/(м·К) при относительно низкой доле дорогостоящего наполнителя более дешевый в реализации метод А получает преимущества перед методом В. При повышении λ от 0,6 до 29 Вт/(м·К) в случае метода А опережающим образом растет массовая доля наполнителя, и данный метод теряет свои стоимостные преимущества. Однако при $\lambda > 29$ Вт/(м·К) массовые доли наполнителей для методов А и В оказываются близкими по величине, так что с учетом более низкой стоимости собственно технологии метода А его применение обеспечивает лучшие стоимостные показатели.

Несколько иная картина наблюдается при наполнении поликарбоната микрочастицами алюминия. Здесь в области относительно низких значений λ ($\lambda < 4,5$ Вт/(м·К)) в плане меньшей себестоимости

композитов более эффективным является метод А. В диапазоне же величин λ от 4,5 до 20 Вт/(м·К) сопоставляемые методы по указанной эффективности оказываются практически одинаковыми.

Как уже отмечалось, в рассматриваемом диапазоне изменения массовой доли наполнителя ω максимальные значения λ_{\max} для поликарбоната, наполненного микрочастицами алюминия, заметно отличаются при использовании методов А и В. Так, в случае метода А величина $\lambda_{\max} = 20$ Вт/(м·К), а для метода В 25,7 Вт/(м·К). То есть в рассматриваемых условиях обеспечение значений коэффициента теплопроводности выше 20 Вт/(м·К) возможно только с применением метода В. Иными словами диапазон применения метода А может быть заметно ограничен указанными максимально достижимыми значениями λ получаемых композиционных материалов.

Выводы

1. Выполнены экспериментальные исследования по сопоставлению характеристик полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната, наполненного УНТ или микрочастицами алюминия при использовании для их получения методов, базирующихся на смешении компонентов в сухом виде (метод *A*) и в расплаве полимера (метод *B*).

2. В широком диапазоне изменения массовой доли наполнителя (от 0,2 до 10%) определены значения коэффициентов теплопроводности исследуемых композиционных материалов. Установлено, что при использовании метода *B* обеспечивается получение композитов с более высокими теплопроводящими свойствами. При этом отличия в значениях коэффициентов теплопроводности исследуемых материалов, полученных разными методами, оказываются весьма существенными лишь в диапазоне изменения массовой доли наполнителя от 2,5 до 8%. Показано также, что в случае метода *B* как первый, так и второй порог перколяции смещается в область меньших значений массовой доли наполнителя.

3. Для рассматриваемых полимерных микро- и нанокомпозитов выполнена оценка себестоимости их получения на основе двух сопоставляемых методов. Установлено, что данная себестоимость определяется в большей мере двумя конкурирующими факторами, каждый из которых отражает преимущества одного из методов, а именно, меньшую при фиксированном значении λ стоимость компонентов композита для метода *B*, и более низкую стоимость собственно реализации технологии для метода *A*. Показано, что для поликарбоната, наполненного УНТ, метод *A* имеет преимущества над методом *B* в плане меньшей себестоимости данных композитов при значениях их коэффициентов теплопроводности меньше 0,6 Вт/(м·К) и больше 29 Вт/(м·К). За пределами данных подобластей величин λ по стоимости получаемых композитов преимущества переходят к методу *B*. Для поликарбоната, наполненного микрочастицами алюминия, метод *A* по указанному показателю оказывается более предпочтительным в области значений λ до 4,5 Вт/(м·К) и практически одинаковым с методом *A* при $4,5 < \lambda < 20$ Вт/(м·К).

Литература

[1] Долинский А.А. Теплофизические свойства полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2015, №2. – С.12-19.

[2] Фиалко Н. М. Влияние типа полимерной матрицы на теплофизические свойства и структурообразование полимерных нанокомпозитов / Н. М. Фиалко, Р. В. Динжос, Р. А. Навродская // Технологические системы. – 2016, №3. – С.49-60.

[3] Долинский А.А. Теплофизические характеристики высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2015, №5. – С.5-15.

[4] Долинский А.А. Теплофизические свойства низкотеплопроводных полимерных нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2015, №6. – С.5-15.

[5] Долинский А.А. Зависимость структурообразования от метода получения микро- и нанокомпозитных полимерных материалов / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2015, №3. – С.5-15.

[6] Динжос Р.В. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомполітів наповнених вуглецевими нанотрубками та технічним вуглецем / Р.В. Дінжос, Н.М. Фіалко, Е.А. Лисенков // Журнал нано- та електронної фізики. – 2014. – Т.6, №1. – 01015-1 – 01015-6.

[7] Фиалко Н.М. Анализ эффективности использования полимерных микро- и нанокомпозитов для газовой теплообменных аппаратов / Н.М. Фиалко, Р.А. Навродская, Р.В. Динжос, В.Г. Прокопов, Н.О. Меранова, С.И. Шевчук // Технологические системы. – 2017, №3. – С.54-61.

[8] Динжос Р. В. Вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів та вуглецевих нанотрбок / Р. В. Дінжос, Е. А. Лисенков, Н. М. Фіалко, В. В. Клепко // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т.12, №4. – С. 446-453.

[9] Долинский А.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на их теплофизические свойства / Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. // Промышленная теплотехника. – 2015, №4. – С.5-12.

[10] Фиалко Н.М. Теплопроводность полимерных микро- и нанокомпозитов на основе полиэтилена при различных способах их получения / Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Ю.В. Шеренковський, Н.О. Меранова, Р.О. Навродська // Промышленная теплотехника. – 2017, №4. – С. 21-26.

[11] Фиалко Н.М. Полимерные микро- и нанокомпозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования / Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2017, №2. – С. 36-45.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ, МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ

Fialko N. M.¹, Dinzhos R. V.², Meranova N. O.¹, Sherenkovskiy Ju. V.¹, Navrodsкая R. A.¹

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

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

THERMAL CONDUCTIVITY OF POLYMER MICRO- AND NANOCOMPOSITES BASED ON POLYCARBONATE AT VARIOUS METHODS OF THEIR OBTAINING

For a wide range of changes in the mass fraction of the filler (from 0.2 to 10%), the results of experimental studies of the thermal conductivity of polymeric micro- and nanocomposites based on polycarbonate filled with CNTs or aluminum microparticles are given using methods based on the mixing of components in dry form and polymer melt. Data on the effect of the methods under consideration on the percolation thresholds are presented. The results of an estimation of the cost price of the investigated composite materials, obtained with application of the compared methods, are considered. [dx.doi.org/10.29010/082.8]

Keywords: polymer micro- and nanocomposites; thermal conductivity; percolation thresholds; carbon nanotubes.

References

- [1] Dolinsky A.A. Thermophysical properties of polymeric micro- and nanocomposites based on polycarbonate / A.A. Dolinsky, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Industrial Heat Engineering. - 2015, №2. - P.12-19. (Rus)
- [2] Fialko N.M. Influence of the type of a polymer matrix on the thermophysical properties and structure formation of polymer nanocomposites / N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Technological Systems. - 2016, №3. - P.49-60. (Rus)
- [3] Dolinsky A.A. Thermophysical characteristics of high-conductivity polymeric micro- and nanocomposites / A.A. Dolinsky, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Industrial Heat Engineering. - 2015, №5. - P.5-15. (Rus)
- [4] Dolinsky A.A. Thermophysical properties of low-conductivity polymeric nanocomposites for power equipment elements / A.A. Dolinsky, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Industrial Heat Engineering. - 2015, № 6. - P.5-15. (Rus)
- [5] Dolinsky A.A. Dependence of the structure formation on the method of obtaining micro- and nanocomposite polymeric materials / A.A. Dolinsky, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Industrial Heat Engineering. - 2015, №3. - P.5-15. (Rus)
- [6] Dinzhos R.V. Analysis of the thermal conductivity of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes and carbon black / R.V. Dinzhos, N.M. Fialko, E.A. Lysenkov // Journal of Nano-Electronic Physics. - 2014. - V.6, №1. - P. 01015-1-01015-6. (Rus)
- [7] Fialko N.M. Analysis of the effectiveness of the use of polymeric micro- and nanocomposites for gas-water heat exchangers / N.M. Fialko, R.A. Navrodsкая, R.V. Dinzhos, V.G. Prokopov, N.O. Meranova, S.I. Shevchuk // Technological systems. - 2017, №3. - P.54-61. (Rus)
- [8] Dinzhos R.V. Influence of the method of filling the filler on the thermophysical properties of systems based on thermoplastic polymers and carbon nanotubes / R. V. Dinzhos, EA Lisenkov, N.M. Fialko, V.V. Klepko // Physical surface engineering. - 2014. - V.12, №4. - P. 446-453. (Rus)
- [9] Dolinsky A.A. Influence of methods for obtaining polymer micro- and nanocomposites on their thermophysical properties / A.A. Dolinsky, N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Industrial heat engineering. - 2015, №4. - P. 5-12. (Rus)
- [10] Fialko N.M. Thermal conductivity of polymer micro- and nanocomposites based on polyethylene at various methods of their preparation / N.M. Fialko, P.B. Dinzhos, Yu.V. Sherenkovskiy, N.O. Meranova, R.O. Navrodsкая // Industrial Heat Engineering. - 2017, №4. - P. 21-26. (Rus)
- [11] Fialko N.M. Polymeric micro- and nanocomposites as objects of thermophysical research for heat-and-power equipment elements / N.M. Fialko, R.V. Dinzhos, R.A. Navrodsкая // Industrial Heat Engineering. - 2017, №2. - P. 36-45. (Rus)