

УДК 538.9:536.6

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Долинский А.А.¹, академик НАН Украины, Фялко Н.М.¹, член-корреспондент НАН Украины, Динжос Р.В.², канд. техн. наук, Навродская Р.А.¹, канд. техн. наук

¹ Институт технической теплофизики НАН Украины, ул. Желябова, 2а, Киев, 03680, Украина

² Николаевский Национальный университет им. В.А.Сухомлинского, ул. Никольская, 24, 540030, Украина

Наведено результати комплексу експериментальних досліджень теплофізичних характеристик створених полімерних мікро- і наноконкомпозитів на основі полікарбонату, які містять від 0,2 до 10% вуглецевих нанотрубок та мікрочастинок алюмінію. Представлено матеріали щодо інтерпретації одержаних даних на основі теорії перколяції. Розглянуто можливості застосування пропонуваніх композитів для виготовлення теплообмінників, орієнтованих на передачу низькопотенційної теплоти та експлуатацію в агресивних середовищах.

Приведены результаты комплекса экспериментальных исследований теплофизических характеристик созданных полимерных микро- и наноконкомпозитов на основе поликарбоната, которые содержат от 0,2 до 10% углеродных нанотрубок и микрочастиц алюминия. Представлены материалы по интерпретации полученных данных на основе теории перколяции. Рассмотрены возможности применения предлагаемых композитов для изготовления теплообменников, ориентированных на передачу низькопотенциальной теплоты и эксплуатацию в агрессивных средах.

The results of experimental studies by the performed complex of thermo-physical characteristics of created polymeric micro- and polycarbonate-based nanocomposites, which comprise from 0.2 to 10% carbon nanotubes and microparticles of aluminum are presented. Materials on the interpretation of the data based on the percolation theory are submitted. The possibilities of using of offered composites for the production of heat exchangers, focused on low-grade heat transfer and operating in hostile environments are previewed.

Библ. 12, табл. 3, рис. 3.

Ключевые слова: полимерные микро- и наноконкомпозиты, теплофизические свойства, теплообменники.

C_p – удельная массовая теплоемкость, Дж/(кг·К);

t – температура, °С;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

ρ – плотность, кг/м³;

ω – массовая доля наполнителя, %

УНТ – углеродные нанотрубки.

Введение

Одним из новых направлений создания современного теплоэнергетического оборудования является использование микро- и наноконкомпозитов различного назначения. Среди них особо выделяются полимерные композиты, обладающие целым рядом уникальных свойств [1-7].

К перспективным областям применения полимерных микро- и наноконкомпозитов относится, в частности, изготовление теплообменных поверхностей, являющихся важными элементами различных теплоэнергетических установок. Использование материалов данного класса призвано обеспечивать повышение долговечности и надежности таких поверхностей, снижение их массогабаритных характеристик и пр.

Настоящая статья посвящена различным аспектам разработки микро- и наноконпозиционных полимерных материалов, предназначенных для изготовления теплообменных поверхностей. При этом особое внимание уделяется исследованию теплофизических свойств и механизмов структурообразования данных материалов.

Постановка задачи и методика проведения исследований

К материалам для теплообменных поверхностей, как известно, предъявляется ряд требований, касающихся их теплофизических свойств, диапазона рабочих температур, технологических характеристик и пр. Что касается теплофизических свойств, то здесь, в первую очередь, речь идет о коэффициенте теплопроводности мате-

риалов. Значения последнего в целях обеспечения низкого термического сопротивления стенок теплообменников, как правило, не должны быть меньше 20 Вт/м·К.

Требования к диапазону рабочих температур данных материалов, очевидно, диктуются тепловыми режимами эксплуатации теплообменных аппаратов. Для полимерных микро- и нанокомпозиций этот диапазон, ограничивающийся температурой их размягчения, является относительно небольшим. То есть применение указанных материалов должно быть в первую очередь ориентировано на изготовления теплообменников, предназначенных для передачи низкопотенциальной теплоты, рабочая температура поверхностей которых не превышает 200 °С.

В целом ряде ситуаций требования к материалам для теплообменных поверхностей включают также их высокую коррозионную стойкость. Данные требования касаются достаточно широко применяемых теплообменников, эксплуатируемых в условиях воздействия различных агрессивных сред. Кроме того, к важным характеристикам теплообменных аппаратов относятся их массогабаритные показатели.

В рамках настоящей работы ставится задача создания полимерных микро- и нанокомпозиций, отвечающих перечисленным выше основным требованиям к теплообменным аппаратам. При этом рассматриваются возможности разработки таких композиций на основе частично-кристаллического поликарбоната с использованием в качестве наполнителя углеродных нанотрубок (УНТ) и 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 [8,9]. Производитель углеродных трубок – ООО «Спецмаш».

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.

С целью разработки полимерных композиций для изготовления теплообменных поверхностей был проведен комплекс экспериментальных исследований их теплофизических свойств при варьировании массовой доли наполнителя от 0,2 до 10%. Образцы для исследования готовились методом горячего прессования композиции, полученной в результате смешения в магнитной мешалке ее компонентов, находящихся в порошковом состоянии. Коэффициент теплопроводности полимерных композиций определялся с использованием прибора ИТ-λ-400 [10]. Для нахождения удельной массовой теплоемкости композиций применялся метод дифференциальной сканирующей калориметрии на установке Перкина-Элмера DSC-2 с модифицированным программным обеспечением от IFA Gmb Ulm. Плотность исследуемых материалов определялась методом гидростатического взвешивания.

Результаты исследований и их анализ

Характерные результаты экспериментальных исследований поведения коэффициента теплопроводности полимерных композиций на основе поликарбоната в зависимости от массовой доли ω наполнителей (УНТ и алюминия) представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1,б), в случае обоих композиций наблюдается тенденция к возрастанию величины коэффициента теплопроводности λ с ростом содержания наполнителей. При этом особо обращает на себя внимание наличие эффектов резкого изменения λ при определенных значениях доли наполнителей ω . Так, для полимерного нанокомпозиата, наполненного углеродными нанотрубками, резкое изменение величины λ имеет место при массовой доле УНТ равной 0,5 и 4%. А для микрокомпозиата, наполненного алюминием, такое резкое изменение отвечает значению $\omega = 1,05$ и 4 %.

Описанная картина изменения коэффициента теплопроводности в зависимости от содержания наполнителей может интерпретироваться в рамках теории перколяции [11,12]. Согласно данной теории при моделировании наполненных полимеров принимаются следующие основные положения:

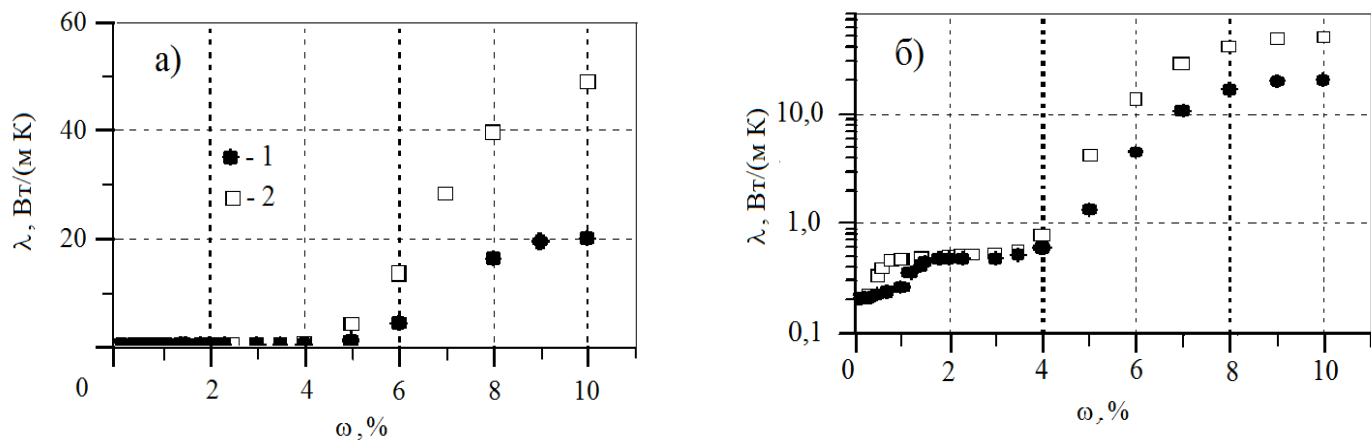


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов на основе поликарбоната от наполнителей: (а), (б) – линейная и логарифмическая шкала по оси ординат соответственно.

- наполнители в полимерном композите располагаются определенным образом, что приводит к изменению геометрической структуры полимера;
- нелинейное изменение коэффициента теплопроводности полимерных композитов (резкий скачок) происходит при определенной критической концентрации наполнителя, называемой порогом перколяции;
- порог перколяции и значения коэффициента теплопроводности композитов связаны с размером и формой частиц;
- в композите может образовываться полностью непрерывная фаза из частиц наполнителя (перколяционный кластер).

В соответствии с указанными положениями обнаруженные в эксперименте два скачка коэффициента теплопроводности на кривой $\lambda = f(\omega)$ могут быть объяснены следующим образом. При уровнях концентрации наполнителя, меньших первого порога перколяции ($\omega = 0,5$ для углеродных нанотрубок и $\omega = 1,05$ для алюминия), частички наполнителя сравнительно равномерно распределяются в полимерной матрице при отсутствии контакта между ними (см. рис. 2,а). Ввиду этого коэффициент теплопроводности композитов в данном диапазоне содержания наполнителей изменяется весьма незначительно. По достижении указанного первого порога перколяции частич-

ки наполнителя, контактируя между собой, образуют непрерывный перколяционный кластер (рис. 2,б). И поскольку в рассматриваемой ситуации значения коэффициента теплопроводности наполнителей существенно превышают соответствующие значения для полимерной матрицы, образование такого кластера приводит к резкому возрастанию коэффициента теплопроводности композита в целом. То есть перколяционные кластеры играют роль своеобразных теплопроводящих каналов, ответственных за описанный выше эффект скачкообразного повышения величины λ .

В области концентраций наполнителя, близких к первому порогу перколяции, наряду с указанными непрерывными перколяционными кластерами образуются также агрегаты частичек наполнителя (рис. 2,б). По мере повышения концентрации наполнителей количество таких агрегатов возрастает, так что при приближении ко второму перколяционному порогу они образуют так называемую перколяционную сетку (рис. 2,в). Наличие последней и обуславливает резкое повышение коэффициента теплопроводности полимерного композита.

Из данных, приведенных на рис. 1,а, следует, что применение рассматриваемого наполнителя из углеродных нанотрубок и микронаполнителя из алюминия позволяет получить полимерные композиционные материалы

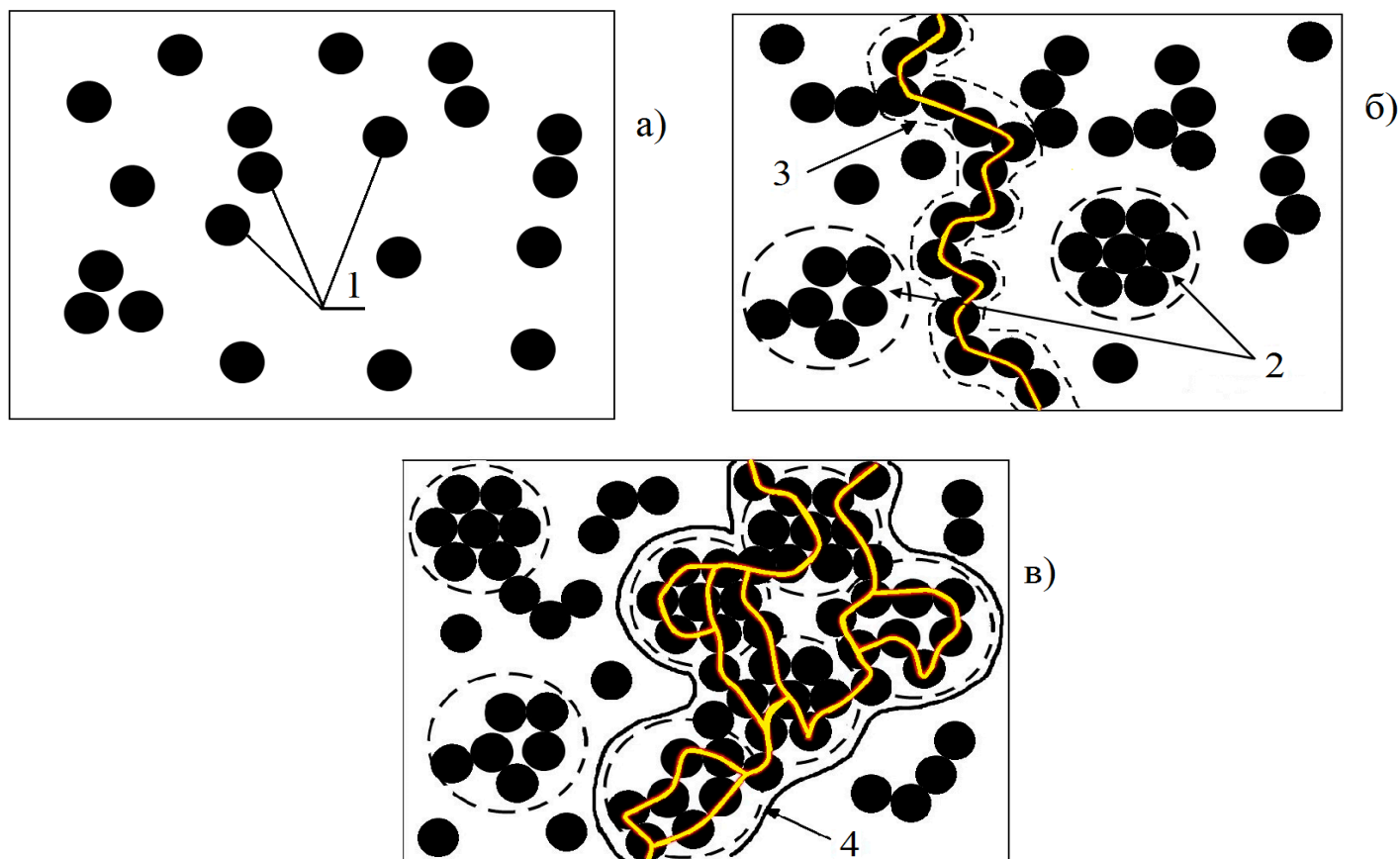


Рис. 2. Схема расположения в полимерной матрице частичек наполнителя при его различной концентрации: а) ниже первого порога перколяции; б), в) вблизи первого и второго порогов перколяции соответственно; 1 – частички наполнителя; 2 – агрегаты; 3 – непрерывный перколяционный кластер; 4 – непрерывная перколяционная сетка.

с требуемыми для изготовления теплообменных аппаратов значениями коэффициента теплопроводности ($\lambda \geq 20$ Вт/м·К) при относительно небольшом содержании наполнителя. Так, значение $\lambda = 20$ Вт/м·К в случае наполнителя из углеродистых нанотрубок достигается при их содержании равном 6,44 %, а для наполнителя из алюминия – примерно 10 %.

Важно подчеркнуть, что в ситуациях, когда не используются нано- и микронаполнители, соответствующие полимерные композиты должны содержать существенно большее количество наполнителя.

На рис. 3 представлены результаты экспериментальных исследований по определению температурной зависимости удельной теплоемкости получаемых полимерных нано- и микрокомпозитов при различном содержании на-

полнителей. Согласно полученным данным с ростом содержания наполнителей наблюдается некоторое снижение величины теплоемкости во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Как видно из рис. 3, кривые $C_p = f(t)$ содержат ярко выраженные максимумы, отвечающие температуре плавления композита. Последняя, согласно представленным данным, несущественно изменяется с ростом содержания наполнителей и составляет примерно 220 °С. Таким образом, созданные полимерные нано- и микрокомпозиты удовлетворяют требованиям к материалам для изготовления теплообменников, предназначенных для передачи низкотенциальной теплоты.

Таблицы 1, 2 иллюстрируют результаты исследований плотности рассматриваемых по-

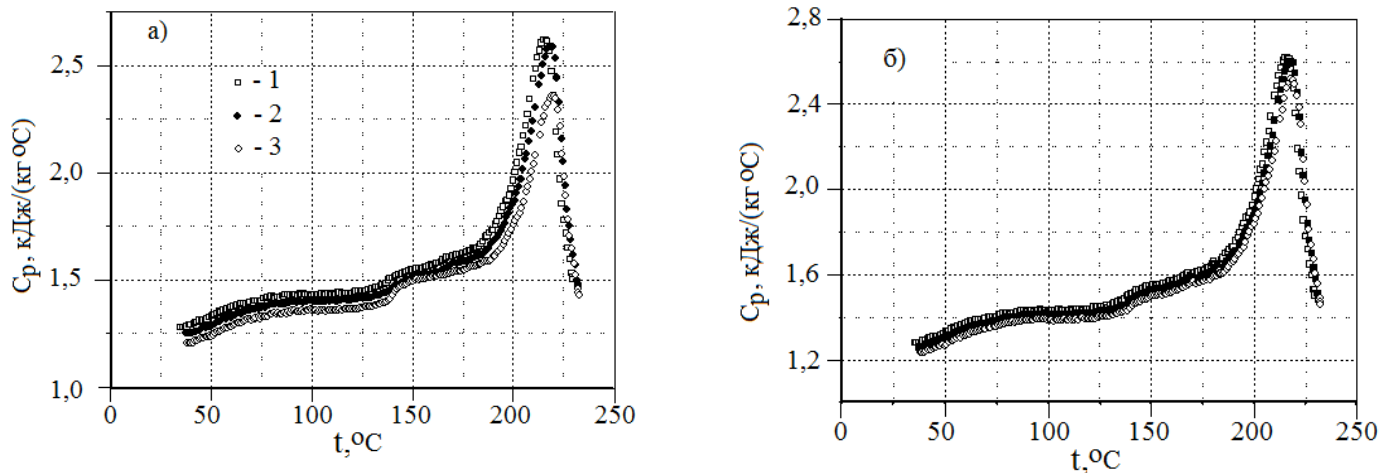


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости полимерных композиционных материалов на основе поликарбоната, наполненных углеродными нанотрубками (а) и частичками алюминия (б) при различном содержании наполнителей: 1 – 0%; 2 – 4 %; 3 – 10%.

Табл. 1. Значения плотности ρ , (кг/м³) полимерного композита на основе поликарбоната, наполненного алюминием, при его различном содержании ω для разных температур

ω , %	t , °C								
	20 °C	40 °C	80 °C	100 °C	140 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
0	1220	1220	1210	1200	1150	1020	920	870	840
4	1230	1220	1220	1200	1170	1080	1000	890	850
10	1250	1250	1240	1220	1190	1110	1030	920	880

Табл. 2. Значения плотности ρ , (кг/м³) полимерного композита на основе поликарбоната, наполненного углеродными нанотрубками при их различном содержании ω для разных температур

ω , %	t , °C								
	20 °C	40 °C	80 °C	100 °C	140 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
0	1220	1220	1210	1200	1150	1020	920	870	840
4	1220	1210	1210	1190	1160	1050	940	880	850
10	1230	1230	1220	1220	1200	1080	1010	900	870

лимерных композитов в зависимости от температуры. Согласно полученным данным плотность композитов несущественно отличается от плотности полимерной матрицы во всем исследуемом температурном диапазоне. Важно подчеркнуть, что плотность получаемых композитов является весьма низкой и изменяется в пределах 1220...840 кг/м³. Таким образом, материалоемкость теплообменников, изготовленных из рассматриваемых полимерных

микро- и нанокомпозитов, оказывается ниже идентичных по размерам и конфигурации теплообменников из нержавеющей стали в 6... 8 раз.

Относительно указанного выше требования к материалам для теплообменников, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, в части их повышенной коррозионной стойкости, то созданные микро- и нанокомпозиты вполне удовлетворяют данному требованию.

Это, как очевидно, обусловлено как уникальными антикоррозионными свойствами полимерной матрицы, так и весьма высокой стойкостью к коррозии рассматриваемых наполнителей.

Выводы

1. Выполнен комплекс экспериментальных исследований по разработке полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната, наполненного микрочастицами алюминия и углеродными нанотрубками. Показана перспективность применения данных композитов для изготовления теплообменных поверхностей различного назначения, ориентированных на передачу теплоты низкого потенциала и эксплуатацию в агрессивных средах. Отмечается, что предлагаемые композиты, обладая близкими теплопроводящими свойствами к традиционным аналогам – коррозионностойким сталям, превосходят их по таким характеристикам, как ресурс соответствующего оборудования, массогабаритные показатели и пр.

2. Получены экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности λ исследуемых композитов от массовой доли ω наполнителя ($0,2 \leq \omega \leq 10\%$). Обнаружен эффект резкого изменения коэффициента теплопроводности материалов при определенных критических значениях содержания наполнителя. Дана интерпретация этого эффекта на основе теории перколяции. При этом скачок λ , отвечающий относительно низкой доле наполнителя, объясняется образованием непрерывного перколяционного кластера из частиц наполнителя, скачок, соответствующий его более высокой доле, – формированием перколяционной сетки таких частиц. Установлена возможность получения микро- и нанокомпозитов с относительно высокими теплоизоляционными свойствами при сравнительно небольшом содержании наполнителей (до 10 %).

3. Для разработанных полимерных композитов на основе поликарбоната исследованы закономерности изменения их удельной теплоемкости от температуры. Показано, что с рос-

том содержания наполнителей наблюдается некоторое снижение величины теплоемкости во всем рассматриваемом диапазоне температур. Установлено также, что температура плавления композитов несущественно зависит от содержания наполнителей и составляет примерно 220 °С. Выполнены исследования по определению температурной зависимости плотности разрабатываемых полимерных композитов. Установлен факт незначительного повышения их плотности с увеличением доли наполнителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review// Prog. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 36. – P. 914-944.

2. *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. – 2011. – Vol. 49. – P. 495-500.

3. *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. – 2010. – Vol. 118. – P. 2512-2520.

4. *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. – 2011. – Vol. 121. – P. 2273-2281.

5. *A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena* / Su Yong Kwon, Il Min Kwon, Yong-Gyoo Kim, Sanghyun Lee, Young-Soo Seo // Carbon. – 2013. – Vol. 55. – P. 285-290.

6. *Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities* / Sheng Shen, Asegun

Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng and Gang Chen // *Nature nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – P. 251-255.

7. *Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties* / Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35. – P. 357-401.

8. Малежик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического разложения // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т.78. – С. 938-943.

9. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим раз-

ложением этилена на наночастицах никеля / Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза и др. // *Украинский химический журнал*. – 2010. – Т. 76, №5. – С. 29-36.

10. Giovanni A.L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids // *Int. J. Thermophys.* – 2008. – Vol. 29. – P. 664–677.

11. Zallen R. *Physics of Non-crystal Solid*. – Beijing: Peking University Press, 1988. – 232 p.

12. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to percolation theory*. – London: Taylor and Francis, 1994.– 318 p.

ТHERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMER MICRO- AND NANOCOMPOSITES BASED ON POLYCARBONATE

Dolinskiy A.A.¹, Fialko N.M.¹, Dinzhos R.V.²,
Navrodszkaya R.A.¹

¹ Institute of Engineering Thermophysics
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
vul. Zhelyabova, 2a, Kyiv, 03680, Ukraine

² Nikolaev National University. named after
V.A. Sukhomlinskiy vul. Nikolska, 24, Nikolaev,
540030, Ukraine

The results of experimental studies by the performed complex of thermophysical characteristics of created polymeric micro- and polycarbonate-

based nanocomposites, which comprise from 0.2 to 10% carbon nanotubes and microparticles of aluminum are presented. The observed effects of sharp change of the thermal conductivity coefficient of materials at certain critical values of the filler content are analysed. Materials on the interpretation of the data based on the percolation theory are submitted. The results of studies of the temperature dependence of the specific heat and density of developed polymer micro and nanocomposites at different filler content are submitted. The possibilities of using of offered composites for the production of heat exchangers, focused on low-grade heat transfer and operating in hostile environments are previewed. References 12, figures 3.

Key words: polymer micro- and nanocomposites, thermal properties, heat exchangers.

1. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review// Prog. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 36. – P. 914-944.
2. *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. – 2011. – Vol. 49. – P. 495-500.
3. *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. – 2010. – Vol. 118. – P. 2512-2520.
4. *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. – 2011. – Vol. 121. – P. 2273-2281.
5. *A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena* / Su Yong Kwon, Il Min Kwon, Yong-Gyoo Kim, Sanghyun Lee, Young-Soo Seo // Carbon. – 2013. – Vol. 55. – P. 285-290.
6. *Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities* / Sheng Shen, Asegun Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng and Gang Chen // Nature nanotechnology. – 2010. – Vol. 5. – P. 251-255.
7. *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties* / Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P. 357-401.
8. *Malezhik A.V., Sementsov Y.I., Yanchenko V.V. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition method*// Journal of Applied Chemistry. – 2005. – V.78. – P. 938-943.
9. *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. – 2010. – V. 76, №5. – P. 29-36.
10. *Giovanni A.L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids* // Int. J. Thermophys. – 2008. – Vol. 29. – P. 664–677.
11. *Zallen R. Physics of Non-crystal Solid.* – Beijing: Peking University Press, 1988. – 232 p.
12. *Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory.* – London: Taylor and Francis, 1994.– 318 p.

Получено 05.02.2015

Received 05.02.2015