

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТЫ КАК ОБЪЕКТЫ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Фиалко Н.М.¹, член-корреспондент НАН Украины, **Динжос Р.В.²**, канд. физ.-мат. наук,
Навродская Р.А.¹, канд. техн. наук

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

²Николаевский национальный университет им. В.А.Сухомлинского², ул. Никольская 24, Николаев, 540030, Украина

Наведено результати досліджень закономірностей зміни теплофізичних характеристик і механізмів кристалізації для широкого кола полімерних мікро- і нанокompatитів, орієнтованих на виготовлення елементів теплоенергетичного обладнання. Виконано аналіз ефективності використання високо- і низькотеплопровідних модифікацій даних композиційних матеріалів.

Представлены результаты исследований закономерностей изменения теплофизических характеристик и механизмов кристаллизации для широкого круга полимерных микро- и нанокompatитов, ориентированных на изготовление элементов теплоэнергетического оборудования. Выполнен анализ эффективности использования высоко- и низькотеплопроводных модификаций данных композиционных материалов.

The results of studies of the regularities of the change in thermophysical characteristics and crystallization mechanisms for a wide range of polymeric micro- and nanocomposites oriented on production of elements of heat-power engineering equipment are presented. An analysis of the efficiency of using high- and low-conductivity modifications of these composite materials is done.

Библ. 18, рис. 3, табл. 1.

Ключевые слова: полимерные микро- и нанокompatиты, теплофизические свойства, теплоэнергетическое оборудование.

a_m – приведенный параметр нуклеации;
 c – удельная массовая теплоемкость;
 f^p – относительная доля механизма кристаллизации, связанного с кристаллизацией собственно полимерной матрицы;
 p, q – показатели степени в уравнениях Киркпатрика и Маклахлана;
 K_m – приведенный транспортный барьер;
 K_n – эффективная константа скорости;
 m – безразмерный параметр формы;
 m^* – масса теплообменной поверхности;
 n – псевдопараметр формы;
 Q – теплопроизводительность утилизатора теплоты;
 Q^* – приведенная теплопроизводительность утилизатора теплоты, $Q^* = Q/m^*$;
 T – абсолютная температура;
 T_N, T_K – абсолютная температура начала и окончания кристаллизации;
 t – температура;
 t_r^H – температура отходящих газов котла в номинальном режиме;
 $t_{нв}$ – температура наружного воздуха;
 ΔT – температурный интервал кристаллизации;
 T_M – абсолютная температура расплава, отвечающая максимальному значению теплового потока;

T_{\max} – максимальная температура эксплуатации композита;
 V – объем теплообменной поверхности;
 V_t – скорость охлаждения;
 V^* – приведенный объем теплообменной поверхности, $V^* = V/Q$;
 α – относительная объемная доля кристаллической фазы;
 λ – коэффициент теплопроводности;
 λ_1, λ_2 – коэффициент теплопроводности материала матрицы и наполнителя;
 λ', λ'' – коэффициент теплопроводности композита в непосредственной близости слева ω_c и справа ω_{c+} от порога перколяции;
 $\lambda_{эф}$ – коэффициент теплопроводности композита; $\bar{\tau}$ – время;
 τ – приведенное время, $\tau = V_t \cdot \bar{\tau}$;
 ω – массовая доля наполнителя, $0 < \omega < 1$;
 ω_c – значение ω , отвечающее порогу перколяции;
КТП – кольцевые турбулизаторы потока;
ПК – поликарбонат;
ПММА – полиметилметакрилат;
ПП – полипропилен;
ПЭ – полиэтилен;
УНТ – углеродные нанотрубки.

Введение

Повышение требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам различных элементов теплоэнергетического оборудования, обуславливает необходимость применения принципиально новых материалов для их изготовления. Среди таких материалов особо выделяются полимерные микро- и нанокомпозиты, обладающие целым рядом уникальных физических свойств.

Широкое использование полимерных микро- и нанокомпозиционных материалов в теплоэнергетике требует большого объема знаний их теплофизических свойств. К важнейшим из них относятся теплопроводность, теплоемкость, теплота кристаллизации и пр. При этом необходимой является весьма детальная информация об указанных свойствах, включающая, в частности, их температурные, концентрационные и другие зависимости.

Перспективные направления использования полимерных микро- и нанокомпозитов в теплоэнергетике связаны с применением их высокотеплопроводных и низкотеплопроводных модификаций. Первые ориентированы на использование для изготовления теплообменных поверхностей различного назначения, вторые – для создания трубопроводов разных энергетических систем (воздухо-, водо-, масло-, топливопроводов), дымовых труб, защитных теплоизоляционных слоев теплоэнергетического оборудования и пр.

Особый интерес представляет решение задачи выбора требуемых композиционных материалов для изготовления указанных элементов теплоэнергетического оборудования. При этом важными являются исследования эффективности оборудования, основные элементы которого изготовлены из рассматриваемых полимерных микро- и нанокомпозитов, в сравнении с ситуацией применения традиционных материалов.

Анализ последних исследований

Системные исследования полимерных нанокомпозитов проводятся лишь на протяжении последнего десятилетия. Большой вклад в развитие этой проблематики внесен работами Хана З., Кинга М., Вундерлиха Б., Зенга Д., Липатова Ю.С., Привалка В.П., Шилова В.В., Шевченка В., Любовка Н.И. и др. [1-10]. К основным направлениям данной тематики относятся исследования структурообразования и свойств нанокомпозитов, механизмов процессов переноса в них, методов получения и пр. При этом данные исследования касаются, главным образом, фундаментальных аспектов нанонауки. Большое внимание уделяется также изучению возможности получения рекордных перспективных свойств нанокомпозитов. В части же прикладного аспекта исследований необходимо отметить, что они не удовлетворяют растущие потребности практики использования нанокомпозиционных материалов различного назначения.

Одним из важных направлений использования полимерных нанокомпозитов является теплоэнергетика. В ряде работ рассматриваются вопросы, касающиеся применения данных материалов для изготовления дета-

лей теплоэнергетического оборудования (см., например, [11-15]). Задачи распространения использования полимерных нанокомпозитов в теплоэнергетике обуславливают необходимость проведения их всесторонних теплофизических исследований.

Формулировка цели и задач исследований

Цель работы состоит в установлении закономерностей изменения комплекса теплофизических свойств широкого круга полимерных микро- и нанокомпозитов, анализе процессов их кристаллизации, разработке на этой основе элементов теплоэнергетического оборудования и определении его эффективности.

В задачу исследования входило определение комплекса теплофизических свойств и механизмов кристаллизации высоко- и низкотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов для различных типов полимерных матриц и наполнителей при изменении в широких пределах массовой доли последних. Сравнительному анализу подлежали характеристики разрабатываемых композитов, полученных с использованием метода, основанного на смешении компонентов в сухом виде, и метода, в котором данное смешение осуществляется в расплаве полимера. Ставилась задача разработки типоряда высокотеплопроводных полимерных композитов в широком диапазоне изменения коэффициента теплопроводности λ (от 20 до 60 Вт/(м·К)) для изготовления теплообменных поверхностей. Кроме того рассмотрению подлежали вопросы, связанные с созданием низкотеплопроводных композитов с улучшенными механическими свойствами для изготовления различных трубопроводных систем.

Среди задач исследования важной являлась также задача определения типов полимерных композиционных материалов, предназначенных для изготовления тех или иных деталей теплоэнергетического оборудования. Здесь представляло интерес рассмотреть в качестве примера возможности использования разрабатываемых композитов для изготовления разных теплообменных поверхностей с целью создания различных теплоутилизационных систем. К задачам, требующим особого внимания, относится также сравнительный анализ эффективности теплоэнергетического оборудования, изготовление которого базировалось на применении полимерных композиционных либо традиционных материалов.

Методика проведения исследований

При проведении исследований использовался ряд экспериментальных и теоретических методов. Среди экспериментальных методов можно выделить методы получения полимерных композитов. Здесь рассмотрению подлежали два класса методов, первый из которых базировался на смешении компонентов в сухом виде, второй – в расплаве полимера. Экспериментальное определение теплофизических и механических свойств полимерных композитов и их структуры осуществлялось следующим образом:

- коэффициентов теплоемкости c_p материалов, экзотерм кристаллизации и эндотерм плавления – мето-

дом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке Перкина-Элмера DSC-2;

- коэффициентов теплопроводности материалов – с использованием прибора ИТ-λ-400;

- механических свойств материалов – методом деформационной калориметрии;

- структуры материалов – с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07.

Что касается теоретических методов, то здесь при исследовании теплопроводности материалов применялись методы теории эффективной среды и методы теории перколяции.

Исследование структурообразования полимерных микро- и нанокомпозитов базировалось на использовании экспериментально-теоретических методов. Здесь первый этап исследований состоял в экспериментальном определении экзотерм затвердевания композита при его охлаждении из расплава с заданной постоянной скоростью. На втором этапе с использованием полученных экспериментальных данных теоретически определялись характеристики структурообразования для двух стадий кристаллизации композитов [16]. При этом для стадии зарождения отдельных структурно-упорядоченных подобластей это определение осуществлялось с использованием уравнения нуклеации

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

Для стадии формирования таких структур во всем объеме композита применялось уравнение Колмогорова-Аврами

$$\alpha(\tau) = f \left[1 - \exp(-K'_n \tau^{n'}) \right] + (1-f) \cdot \left[1 - \exp(-K''_n \tau^{n''}) \right], \quad (2)$$

здесь один штрих в надстрочных индексах относит величины к механизму кристаллообразования, который связан с кристаллизацией собственно полимерной матрицы, а два штриха – к механизму, в котором роль центров кристаллизации выполняют частицы наполнителя.

Тепловой расчет теплоутилизационного оборудования котлоагрегатов проводился по методике, основные положения которой изложены в [17, 18].

Изложение основного материала

В рамках настоящей работы при создании полимерных микро- и нанокомпозитов в качестве полимерных матриц использовались частично кристаллические и аморфные полимеры, в качестве наполнителей – микро-частицы Al, Si, оксида железа, углеродные нанотрубки (УНТ), аэросил, каолин, технический углерод и др. При этом массовая доля наполнителя изменялась от 0,2 до 10,0 %.

На основе выполненного комплекса экспериментальных и экспериментально-теоретических исследований установлены закономерности изменения теплофизических свойств и особенностей структурообразования высокотеплопроводных полимерных композитов при использовании для их получения метода, базирующегося на смешении компонентов в сухом виде. По результатам проведенных исследований показано, что разра-

ботанные композиты обладают сравнительно высокими теплопроводящими свойствами (до значений λ равных 20 и 50 Вт/(м·К) соответственно в случае наполнения поликарбоната микрочастицами алюминия и УНТ) при относительно небольшом содержании наполнителей – до 10 %.

При построении концентрационных зависимостей для коэффициентов теплопроводности рассматриваемых композитов обнаружен эффект резкого изменения λ при определенных критических содержаниях наполнителей. Представленная интерпретация данного эффекта связана с образованием при указанных критических содержаниях наполнителей проводящих перколяционных структур (кластеров либо сеток).

Выполнены исследования по изучению влияния типа полимерной матрицы на теплофизические свойства и структурообразование разрабатываемых композитов. Получены данные, отвечающие полимерным матрицам с относительно высокой (полиэтилен) и низкой (поликарбонат) степенью кристалличности. На рис. 1 в качестве примера представлены концентрационные зависимости для указанных матриц, наполненных УНТ. Как видно, тип полимерной матрицы оказывает значительное влияние на теплопроводящие свойства нанокомпозитов.

По результатам выполненных исследований сделан вывод о перспективности применения данных композитов для изготовления теплообменных поверхностей различного назначения, ориентированных на передачу теплоты низкого потенциала и эксплуатацию в агрессивных средах.

В работе проведены также широкие параметрические исследования теплофизических характеристик и особенностей кристаллизации высоко- и низкотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов, полученным методом, который базируется на смешении компонентов в расплаве. При этом выполнены методические исследования в части возможности использования для прогнозирования теплофизических свойств нанокомпозитов ряда методов теории эффективной среды и теории перколяции. В работе рассмотрению подлежали две модели теории эффективной среды – модель Бруггемана и модель Максвелла, а также две модели теории перколяции – модель Киркпатрика и модель Маклахлана [19, 20]. Согласно указанным моделям эффективная теплопроводность гетерогенной системы может быть представлена в виде:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_1 \left(\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 - 2p(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 + p(\lambda_1 - \lambda_2)} \right), \quad (3)$$

$$1 - p = \frac{\lambda_2 - \lambda_{\text{эф}}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{c\lambda_1}{\lambda_{\text{эф}}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

$$\lambda_{\text{эф}} = \begin{cases} \lambda'(\omega_c - \omega)^{-q} & \text{при } \omega < \omega_c \\ \lambda''(\omega - \omega_c)^p & \text{при } \omega > \omega_c \end{cases}, \quad (5)$$

$$\lambda_{эф} = \begin{cases} \lambda' \left(\frac{\omega_c}{\omega_c - \omega} \right)^q & \text{при } \omega < \omega_c \\ \lambda'' \left(\frac{\omega - \omega_c}{1 - \omega_c} \right)^p & \text{при } \omega > \omega_c \end{cases} \quad (6)$$

На основе сопоставления результатов экспериментальных исследований и данных, отвечающих отмеченным моделям теплопроводности, установлено, что рассмотренные модели эффективной среды адекватно описывают концентрационное поведение коэффициента теплопроводности только в определенных диапазонах концентраций наполнителя. Модели же перколяции обеспечивают адекватное прогнозирование теплопроводящих свойств композитов во всем диапазоне изменения содержания наполнителя. При этом модель Маклахлана (6) является несколько более предпочтительной.

Рассмотрена практически важная ситуация, отвечающая применению низкотеплопроводных полимерных нанокompозитов, полученных на основе метода смешения

компонентов в расплаве, для создания трубопроводов энергетических систем. Представлены данные для условий, когда к низкотеплопроводным композитам наряду с требованиями в отношении теплофизических характеристик предъявляются также требования в части механических свойств. На базе выполненных экспериментальных исследований показана возможность создания таких нанокompозитов на основе полиэтилена или полипропилена, наполненных УНТ или нанодисперсными частицами аэросила. Установлено, что при массовой доле последних до 2 % имеет место относительно незначительное повышение коэффициента теплопроводности (до $\lambda = 0,54$ Вт/(м К)) и существенное возрастание модуля упругости при растяжении (до $E = 1,33$ ГПа).

Большое внимание в работе уделено экспериментально-теоретическим исследованиям закономерностей влияния методов получения высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокompозитов на их теплофизические характеристики.

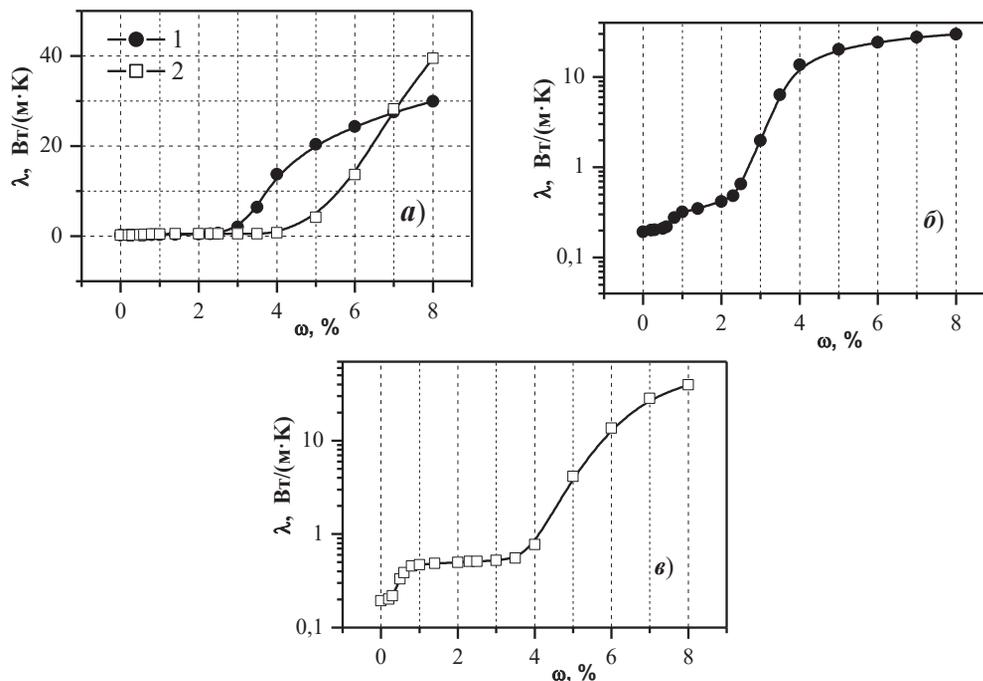


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена (б) и поликарбоната (в) от массовой доли углеродных нанотрубок: (а) – линейная шкала по оси ординат, (б, в) – логарифмическая шкала по оси ординат; различные полимерные матрицы: 1 – полиэтилен, 2 – поликарбонат.

При проведении экспериментов использовались два упомянутых выше наиболее широко распространенных в инженерной практике метода получения полимерных композитов:

- метод А, основанный на смешении находящихся в сухом виде компонентов с применением магнитной мешалки и ультразвукового диспергатора при дальнейшем горячем прессовании полученной композиции;
- метод В, базирующийся на смешении компонен-

тов в расплаве полимера с применением экструдера при дальнейшем придании композиту необходимой формы способом горячего прессования.

Показано, что при использовании метода В могут быть получены полимерные микро- и нанокompозиты с существенно более высокими, чем в случае метода А, значениями коэффициента теплопроводности λ . Установлен факт большей чувствительности полимерных композитов, наполненных УНТ, к методу их получения.

Обнаружено, что при использовании метода В величины массовой доли наполнителя, отвечающие резкому изменению λ – так называемые перколяционные пороги, смещаются в область меньших значений ω .

На основе проведенного сравнительного анализа рассмотренных методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов сделан вывод о том, что каждый из методов имеет достаточно широкую область использования. Так, метод, основанный на смешении компонентов в сухом виде, оказывается более предпочтительным при относительно небольших объемах производства композитов, сравнительно малой массовой доле наполнителей, их относительно невысокой стоимости и пр. Метод, основанный на смешении компонентов в расплаве, обеспечивает лучшие показатели в случае широкомасштабного производства композитов при наполнении полимеров дорогостоящими наполнителями и т.д. При этом чем выше значение максимальной темпера-

туры эксплуатации композита T_{\max} , тем меньшими при прочих равных условиях оказываются преимущества данного метода.

Для изготовления теплообменных поверхностей различного назначения разработан типоряд полимерных микро- и нанокомпозитов с коэффициентом теплопроводности, изменяющимся от 20 до 60 Вт/(м К), и максимальной температурой эксплуатации, находящейся в пределах 390...470 К. Исследованы возможности использования в качестве элементов данного типоряда частично кристаллических (полиэтилена, полипропилена, поликарбоната) и аморфного (полиметилметакрилата) полимеров, наполненных углеродными нанотрубками или микрочастицами меди либо алюминия. При построении указанного типоряда из множества композитов, отвечающих данному элементу ряда с заданным значением λ , выбирался один из соображений минимальной общей стоимости его компонентов.

Таблица 1. Характеристики полимерных микро- и нанокомпозитов разработанного типоряда материалов для теплообменных поверхностей

λ композита, Вт/(м·К)	Тип полимерной матрицы	Тип наполнителя	ω , %
Максимальная температура эксплуатации композита $T_{\max} = 390$ К			
20	ПЭ	Al	4,7
25	ПЭ	УНТ	3,4
30	ПММА	УНТ	2,8
35	ПММА	УНТ	3,2
40	ПММА	УНТ	3,7
45	ПММА	УНТ	4,4
50	ПММА	УНТ	5,6
55	ПММА	УНТ	7,3
57,5	ПММА	УНТ	8,6
Максимальная температура эксплуатации композита $T_{\max} = 425$ К			
20	ПП	Al	3,5
25	ПП	УНТ	2,8
30	ПП	УНТ	3,1
35	ПП	УНТ	3,4
40	ПП	УНТ	3,9
45	ПП	УНТ	4,8
50	ПП	УНТ	6,0
55	ПП	УНТ	7,5
Максимальная температура эксплуатации композита $T_{\max} = 470$ К			
20	ПК	УНТ	3,1
25	ПК	УНТ	4,0
30	ПК	УНТ	5,4
35	ПК	УНТ	6,5
40	ПК	УНТ	7,7
45	ПК	УНТ	9,0
49	ПК	УНТ	10,0

Выполнены экспериментальные исследования по определению температурных зависимостей коэффициентов теплопроводности указанных композитов. Установлено, что в рассматриваемых температурных интервалах, отвечающих диапазонам рабочих температур этих композитов, величины изменения значений их

коэффициентов теплопроводности зависят от типа полимерной матрицы и наполнителя, а также от массовой доли последнего. В частности, показано, что величины данного изменения являются более существенными при наполнении полимеров микрочастицами алюминия и достигают примерно 10 %.

Для полимерных микро- и нанокомпозитов с заданными теплопроводящими свойствами проведен сравнительный анализ данных об их составах, полученных с учетом и без учета температурных зависимостей коэффициентов теплопроводности. Установлено, что традиционный подход к определению таких составов по значениям коэффициентов теплопроводности композитов при температуре окружающей среды может приводить к недопустимым погрешностям.

По результатам проведенных исследований выполнена корректировка типоряда высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов с учетом температурной зависимости их коэффициентов теплопроводности. В табл. 1 представлены основные характеристики разработанного типоряда.

В работе особое внимание уделено анализу эффективности применения полимерных композитов для создания деталей и узлов теплоэнергетического оборудования.

Ниже в качестве примера приводятся соответствующие результаты, касающиеся использования данных композитов в котельных установках с системами утилизации теплоты дымовых газов. При этом рассмотрению подлежали возможности применения как высоко-, так и низкотеплопроводных композитов, характеризующихся разными диапазонами рабочих температур, значений коэффициентов теплопроводности, прочностными свойствами и пр.

Проведенный анализ показал, что разработанные полимерные микро- и нанокомпозиты могут использоваться для изготовления таких элементов указанных установок, как газоотводящие каналы, включая дымо-

вые трубы, различные соединительные трубопроводы, корпуса нейтрализаторов конденсата, теплообменные поверхности утилизаторов теплоты различного типа и др. Что касается указанных теплообменных поверхностей из полимерных композитов, то в работе исследованы особенности их использования при глубоком охлаждении дымовых газов в водогрейных и воздушогрейных утилизаторах теплоты, а также в комбинированных теплоутилизационных системах. Кроме того изучена специфика их применения в газоподогревателях, предназначенных для подсушивания дымовых газов после теплоутилизаторов с целью предотвращения конденсатообразования в газоотводящих трактах котельной установки.

Перспективность использования полимерных микро- и нанокомпозитов для изготовления указанных теплообменников, работающих в условиях воздействия агрессивного конденсата, который образуется при глубоком охлаждении дымовых газов, в большой мере связана с повышенной коррозионной стойкостью данных композитов. Кроме того последние, обладая близкими теплопроводящими свойствами к традиционным аналогам – коррозионностойким сталям, могут превосходить их по массогабаритным, ценовым показателям и пр.

Характеристики теплообменных поверхностей из полимерных микро- и нанокомпозитов сравнивались с соответствующими показателями для традиционно используемых в рассматриваемых ситуациях поверхностей. Данные сопоставления проводились при условии одинаковых теплогидравлических режимов работы теплообменных аппаратов, т.е. при одних и тех же теплопроизводительностях, диапазонах рабочих температур

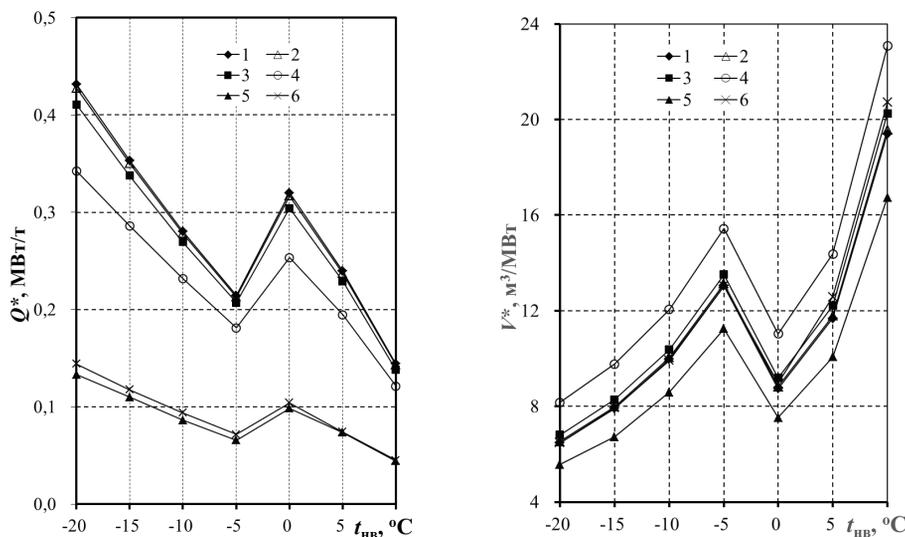


Рис. 2. Зависимость удельной теплопроизводительности (а) и удельного объема (б) воздушогрейного теплоутилизатора от температуры наружного воздуха при использовании теплообменных поверхностей в виде пакета пластин из полимерных микро- и нанокомпозитов с различными значениями коэффициента теплопроводности λ :
1 – $\lambda = 30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; 2 – $\lambda = 5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; 3 – $\lambda = 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
4 – пластины из ненаполненного полимера (полиметилметакрилата) с $\lambda = 0,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
5, 6 – соответственно пластины и трубные пучки с КТП из нержавеющей стали.

и давлений, расходах теплоносителей и пр. При этом сравнительный анализ традиционных теплообменных поверхностей и поверхностей из рассматриваемых композитов выполнялся в широком диапазоне изменения нагрузки котлоагрегата и значений температур отходящих газов в номинальном режиме его работы.

В качестве основных показателей для сравнения эффективности теплообменных поверхностей использовались следующие: удельная теплопроизводительность (количество утилизированной теплоты на единицу массы теплообменной поверхности), относительный объем и себестоимость (объем и себестоимость поверхности нагрева на единицу утилизированной теплоты) и др.

Что касается сопоставления характеристик теплообменных поверхностей из полимерных композитов и традиционно используемых поверхностей, то здесь для различных типов теплоутилизационных систем рассмотрению подлежали разные конфигурации этих поверхностей и используемые для их изготовления материалы. Так, для водогрейных теплоутилизаторов в качестве традиционных теплообменников исследовались пучки гладких и оребренных труб из нержавеющей стали, а также пучки оребренных биметаллических труб (стальная основа – оребрение из алюминия). Для воздухогрейных теплоутилизаторов рассматривались традиционно используемые пакеты пластин и пучки труб с кольцевыми турбулизаторами потока (КТП) из нержавеющей стали.

Требуемый для той или иной теплообменной поверхности полимерный композит выбирался, во-первых, из условия соответствия заданному диапазону рабочих температур. И кроме того необходимые теплопроводящие свойства композита находились по оптимальным значениям одной или нескольких характеристик теплообменных аппаратов, которые в рамках данной задачи считались определяющими.

Ниже на рис. 2, 3 в качестве примера приводятся

данные расчетных исследований для воздухогрейного теплоутилизационного оборудования котлоагрегатов. Рассмотрению подлежали традиционно используемые пакеты пластин и пучки труб с КТП из нержавеющей стали и пакеты пластин из полимерных микро- и нанокомпозитов. Толщина пластин из нержавеющей стали составляла 2 мм, из композитов – 4 мм. Для трубных пучков применялись трубы с наружным диаметром 31 мм и внутренним 25 мм. Моделировались различные нагрузки котла, отвечающие температурам окружающей среды $t_{\text{нв}}$, значения которых определялись по теплосетевому графику.

На рис. 2 для указанных теплообменных поверхностей представлены зависимости удельной теплопроизводительности и относительного объема воздухогрейного теплоутилизатора от температуры окружающего воздуха при температуре отходящих газов котла равной 160 °С. Здесь рассмотрена ситуация, когда в качестве полимерных композитов использовался полиметилметакрилат, наполненный УНТ либо микрочастицами алюминия:

при $\lambda = 30 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ – УНТ с $\omega = 2,8 \%$;

при $\lambda = 5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ – УНТ с $\omega = 2,1 \%$ либо Al с $\omega = 3,0 \%$;

при $\lambda = 1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ – УНТ с $\omega = 1,6 \%$ или Al с $\omega = 2,5 \%$.

В целях сопоставления приведены также данные, отвечающие ненаполненному полимеру – полиметилметакрилату с $\lambda = 0,2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Как видно из рис. 2, а, удельная теплопроизводительность теплоутилизаторов с поверхностями нагрева из полимерных композиционных материалов существенно (более чем в 3 раза) превосходит соответствующий показатель для поверхностей из нержавеющей стали во всем диапазоне нагрузок котла. Это связано в основном с низкой плотностью полимерных композитов, которая более чем в 6 раз меньше плотности нержавеющей сталей. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение коэффициента теплопроводности композитов в диапазоне $\lambda = 1 \dots 30 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$

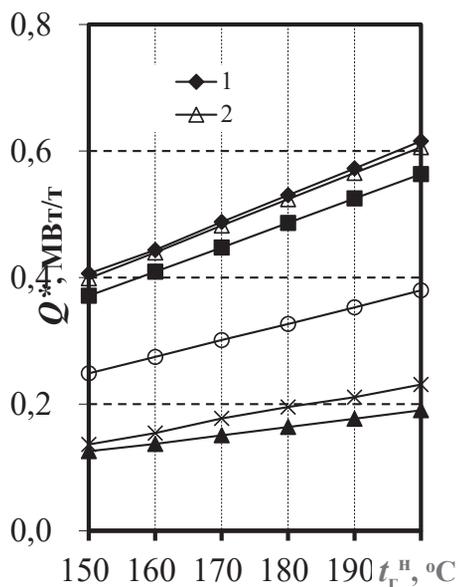


Рис. 3. Зависимость удельной теплопроизводительности воздухогрейного теплоутилизатора от температуры отходящих газов в номинальном режиме при использовании теплообменных поверхностей в виде пакета пластин из полимерных микро- и нанокомпозитов с различными значениями коэффициента теплопроводности λ :
 1 – $\lambda = 30 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; 2 – $\lambda = 5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;
 3 – $\lambda = 1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;
 4 – пластины из ненаполненного полимера (полиметилметакрилата) с $\lambda = 0,2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$;
 5, 6 – соответственно пластины и трубные пучки с КТП из нержавеющей стали

оказывает незначительное влияние на удельную теплопроизводительность утилизатора теплоты. Последняя снижается менее чем на 5 % при уменьшении λ в указанном диапазоне. Что же касается ненаполненных полимеров, то, как следует из полученных данных, их применение также обеспечивает значительное повышение удельной теплопроизводительности теплоутилизаторов в сравнении с традиционным использованием поверхностей из нержавеющей стали.

Согласно данным, приведенным на рис. 2, б, относительный объем воздухогрейных теплоутилизаторов из рассматриваемых полимерных микро- и нанокомпозитов оказывается заметно большим, чем в случае пластинчатых теплоутилизаторов из нержавеющей стали, и близким по величине к ситуации использования пучков труб с КТП. То есть по компактности теплоутилизационного оборудования пластинчатые теплообменники из полимерных композитов в рассматриваемых условиях несколько проигрывают традиционным теплообменникам из нержавеющей стали.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость удельной теплопроизводительности теплоутилизаторов от температуры t_r^H отходящих газов котла в номинальном режиме для рассматриваемых типов теплообменных поверхностей. Как видно, указанная теплопроизводительность возрастает с повышением температуры t_r^H . При этом для теплообменных поверхностей из полимерных композитов имеет место большая чувствительность Q^* к изменению температуры t_r^H .

Выводы

На основе выполненного комплекса экспериментальных и теоретических исследований установлены закономерности изменения теплофизических характеристик и особенности структурообразования ряда высоко- и низкотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов для различных деталей и узлов теплоэнергетического оборудования. Представлены соответствующие данные, отвечающие различным методам получения композитов, и проведено их сопоставление. Выполнен анализ возможностей использования для определения теплопроводящих свойств разрабатываемых микро- и нанокомпозитов методов теории эффективной среды и теории перколяции. Изучены теплофизические и механические свойства низкотеплопроводных композитов с улучшенными прочностными характеристиками, ориентированных на изготовление трубопроводов различного назначения.

По результатам выполненных исследований разработан типоряд высокотеплопроводных композитов с коэффициентом теплопроводности, изменяющимся от 20 до 60 Вт/(м·К). На основе исследования температурной зависимости коэффициентов теплопроводности данных композитов выполнена корректировка указанного типоряда.

Изучены особенности использования данных композитов при глубоком охлаждении дымовых газов в водогрейных, воздухогрейных утилизаторах теплоты и в комбинированных теплоутилизационных системах. Вы-

полнено сравнение характеристик теплообменных поверхностей из полимерных композитов с соответствующими показателями для традиционно используемых поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim H. Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets // H. Kim, H. Bae, Han Z., J. Yu, S. Kim / Scientific Reports. – 2016. – V.6. – P.101 – 109.
2. King J.A. Accelerated hydrothermal aging of cycloaliphatic epoxy/graphene nanoparticle composites // King J.A., Tomasi J.M., Helman I.D., Pisani W.A., Odegard G.M. / Polymer Degradation and Stability. – 2016. – V.133. – P. 131 – 135.
3. Korolovych V.F. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength // Korolovych V.F., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. / Macromolecules. – 2016. – V.49 (22). – P. 8697–8710.
4. Lipatov Yu.S. In situ polymer nanocomposites: Effect of nanoparticles on the interfacial region // Yu.S. Lipatov, L.F. Kosyanchuk, N. V. Yarovaya / Composite Interfaces. – 2006. – V.13, №7. – P. 647 – 655.
5. Manilo M. Mechanism of Methylene Blue adsorption on hybrid laponite-multi-walled carbon nanotube particles // M. Manilo, N. Lebovka, S. Barany / Journal of Environmental Sciences. – 2016. – V.42. – P. 134 – 141.
6. Privalko V.P. Polyimides Reinforced with the Sol-Gel Derived Organosilicon Nanophase: Structure – Property Relationships // Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. / Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2007. – V.46. – P. 87 – 95.
7. Shilov V.V. Solgel synthesis and investigation of hybrid organicinorganic borosilicate nanocomposites // Shilov V.V., Tsvetkova I.N., Gomza Yu.P., Khashkovskii S.V. / Glass Physics and Chemistry. – 2005. – V.32, №2. – P. 218 – 227.
8. Wunderlich B. Termination of crystallization or ordering of flexible, linear macromolecules // Wunderlich B. / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – V.109, №3. – P.1117 – 1132.
9. Zhang D. Analysis of crystallization property of LDPE/Fe3O4 nanodielectrics based on AFM measurements // Zhang D., Wang X., Song W., Han B., Lei Q.-Q. / Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – V.28, №3. – P. 3495 – 3499.
10. Zhang D. Effects of structural differences of graphene and the preparation strategies on the photocatalytic activity of graphene-TiO2 composite film // Liu Y., Zhang D. / Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – V. 28, №6. – P. 4965 – 4973.
11. Долинский А.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на их теплофизические свойства / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2015. – № 4. – С. 5 – 13.
12. 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.
13. *Долинский А.А.* Теплофизические характеристики высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозигов / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2015. – №5. – С.5-14.
14. *Долинский А.А.* Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокомпозиционных материалов / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская // Промышленная теплотехника. – 2016. – № 1. – С. 5 –15.
15. *Фиалко Н.М.* Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозигов для элементов энергетического оборудования / Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос // Промышленная теплотехника. – 2015. – № 7. – С. 172-175.
16. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Т.2: Зарождение, рост и отжиг кристаллов / Вундерлих Б.. – М.: Мир, 1979. – 574 с.
17. *Долинский А.А.* Основные принципы создания теплоутилизационных технологий для котельных малой теплоэнергетики / А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.А. Навродская, Г.А. Гнедаш // Промышленная теплотехника. – 2014. – № 4. – С. 27–36.
18. *Фиалко Н.М.* Особенности методики расчета поверхностных теплоутилизаторов конденсационного типа / Н.М. Фиалко, В.И. Гомон, Р.А. Навродская, В.Г. Прокопов, Г.А. Пресич // Промышленная теплотехника. – 2000. – № 2. – С. 49–53.
19. *Kirkpatrick S.* Percolation and Conduction / Scott Kirkpatrick. – Reviews of modern physics. – 1973. – Vol. 45, №4. – P. 574-585.
20. *McLachlan D.S.* The correct modelling of the second order terms of the complex AC conductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation / D.S. McLachlan, C. Chiteme, W.D. Heiss, Junjie Wu. – Physica B. – 2003. – Vol. 338. – P. 256-260.

**POLYMER MICRO- AND NANOCOMPOSITES
AS OBJECTS OF THERMOPHYSICAL
RESEARCH FOR ELEMENTS OF HEAT-POWER
ENGINEERING EQUIPMENT**

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

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

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

Key words: polymer micro- and nanocomposites, thermophysical properties, heat-power equipment.

The results of studies of the regularities of the change in thermophysical characteristics and crystallization mechanisms for a wide range of polymer micro- and nanocomposites oriented on the production of elements of heat-and-power equipment are presented. The corresponding data corresponding to various methods for the preparation of composites are given and their comparison is made. A series of high-conductivity composites with a coefficient of heat conductivity varying from 20 to 60 W/(m·K) has been developed. Thermophysical and mechanical properties of low-heat-conducting composites with improved strength properties, oriented to the production of tube lines for various purposes, were studied. The specifics of the use of polymer micro- and nanocomposites for deep cooling of flue gases in water-heating, air-heating heat utilizer units and in combined heat utilizer systems are investigated. A comparison of the characteristics of heat exchange surfaces from polymer composites with the corresponding parameters for traditionally used surfaces is made.

1. Kim H., Bae H., Han Z., Yu J., Kim S. Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets, *Scientific Reports*, 2016, V.6, p.101 – 109. (Eng.)

2. King J.A., Tomasi J.M., Helman I.D., Pisani W.A., Odegard G.M. Accelerated hydrothermal aging of cycloaliphatic epoxy/graphene nanoparticle composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2016, V.133, p. 131 – 135. (Eng.)

3. Korolovych V.F., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength, *Macromolecules*, 2016, V.49 (22), p. 8697–8710. (Eng.)

4. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V. In situ polymer nanocomposites: Effect of nanoparticles on the interfacial region, *Composite Interfaces*, 2006, V.13, №7, p. 647 – 655. (Eng.)

5. Manilo M., Lebovka N., Barany S. Mechanism of Methylene Blue adsorption on hybrid lapo-nite-multi-walled carbon nanotube particles, *Journal of Environmental Sciences*, 2016, V.42, p. 134 – 141. (Eng.)

6. Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. Polyimides Reinforced with the Sol-Gel Derived Organosilicon Nanophase: Structure – Property Relationships, *Journal of Macromolecular*

Science, Part B: Physics, 2007, V.46, p. 87 – 95. (Eng.)

7. Shilov V.V., Tsvetkova I.N., Gomza Yu.P., Khashkovskii S.V. Solgel synthesis and investigation of hybrid organic-inorganic borosilicate nanocomposites, *Glass Physics and Chemistry*, 2005, V.32, №2, p. 218 – 227. (Eng.)

8. Wunderlich B. Termination of crystallization or ordering of flexible, linear macromolecules, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, V.109, №3, p.1117 – 1132. (Eng.)

9. Zhang D., Wang X., Song W., Han B., Lei Q.-Q. Analysis of crystallization property of LDPE/Fe3O4 nanodielectrics based on AFM measurements, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, V.28, №3, p. 3495 – 3499. (Eng.)

10. Liu Y., Zhang D. Effects of structural differences of graphene and the preparation strategies on the photocatalytic activity of graphene-TiO2 composite film, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, V. 28, №6, p. 4965 – 4973. (Eng.)

11. Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaia R.A. Influence of methods of obtaining polymeric micro- and nanocomposites on their thermophysical properties, *Industrial heat engineering*, 2015, № 4, p. 5 – 13. (Rus.)

12. Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaia R.A. Thermophysical properties of low-conductivity polymer nanocomposites for power equipment components, *Industrial heat engineering*, 2015, № 6, p. 5 – 15. (Rus.)

13. Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaia R.A. Thermophysical characteristics of high-conductivity polymeric micro- and nanocomposites, *Industrial heat engineering*, 2015, № 5, p. 5–14. (Rus.)

14. Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaia R.A. Temperature dependences of thermal conductivity coefficients of polymer micro- and nanocomposite materials, *Industrial heat engineering*, 2016, № 1, p. 5 –15. (Rus.)

15. Fialko N.M., Dinzhos R.V. Thermophysical foundations for the creation of polymer micro- and nanocomposites for elements of power equipment, *Industrial heat engineering*, 2015, № 7, p. 172–175. (Rus.)

16. Wunderlich B. *Physics of macromolecules. T.2: Origin, growth and annealing of crystals.* Moscow: Mir, 1979, 574 p. (Rus.)

17. Dolinsky A. A., Fialko N.M., Navrodskaia R.A., Gnedash G.A. The basic principles of creating heat recovery technologies for segregate heat power plants, *Industrial heat engineering*, 2014, № 4, p. 27–36. (Rus.)

18. Fialko N.M., Gomon V.I., Navrodskaia R.A., Prokopov V.G., Presich G.A. Specifics of the calculation procedure for surface heat exchangers of condensation type, *Industrial heat engineering*, 2000, № 2, p. 49–53. (Rus.)

19. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction, *Reviews of modern physics*, 1973, Vol. 45, №4, p. 574 – 585. (Eng.)

20. McLachlan D.S., Chiteme C., Heiss W.D., Junjie Wu. The correct modelling of the second order terms of the complex AC conductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation, *Physica B*, 2003, Vol. 338, p. 256–260. (Eng.)

Получено 05.04.2017
Received 05.04.2017