

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
АЕРОКОСМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ЗАГАЛЬНОЇ ТА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А.П. Поліщук

“ _____ ” _____ 2020р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

СПЕЦІАЛЬНІСТЬ 105 "ПРИКЛАДНА ФІЗИКА ТА НАНОМАТЕРІАЛИ"

Тема: «Експериментальні дослідження теплопровідності полімерних мікро-і нанокомпозитів»

Виконавець: студент групи ПФ-219М, Попружук Ілля Олегович

Керівник: чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф. Фіалко Наталія Михайлівна

Нормоконтролер:

Бородій Ірина Олексіївна

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет: Аерокосмічний

Кафедра: загальної та прикладної фізики

Спеціальність 105 "Прикладна фізика та наноматеріали"

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Поліщук А.П

«__» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Попружука Іллі Олеговича

1. Тема роботи «Експериментальні дослідження теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів» затверджена наказом ректора від «25.09.2020» №1166/ст.
2. Термін виконання роботи з «01» вересня 2020р. по «18» грудня 2020р.
3. Вихідні данні до роботи: характеристики зміни коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів при різних значеннях заданих параметрів.
4. Зміст пояснювальної записки: 1) Огляд літератури з питань теплофізичних властивостей полімерних мікро і нанокомпозитів 2) Методика експериментальних досліджень коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро і нанокомпозитів 3) Аналіз результатів досліджень теплотехнічних властивостей полімерних композитів.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстрованого) матеріалу: Таблиці з значеннями коефіцієнту теплопровідності для ПП,ПК,ПЕ,ПММА матриць з різними наповнювачами

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1	Оглянути інформацію про особливості теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів	01.09.20-10.09.20	
2	Підготувати опис методики дослідження коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро і нанокомпозитів	11.09.20-29.09.20	
3	Провести дослідження з знаходження коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро і нанокомпозитів	30.09.20-29.10.20	
4	Виконати аналіз даних коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро і нанокомпозитів	30.10.20-01.12.20	
5	Оформити дипломну роботу	02.12.20-09.12.20	

7. Консультація з окремого розділу:

Назва розділу	Консультант (посада, П.І.Б.)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв

8. Дата видачі завдання: << ___ >> _____ 20__ р.

Керівник дипломної роботи _____ Фіалко Наталія Михайлівна

Завдання прийняв до виконання _____ Попружук Ілля Олегович

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Експериментальні дослідження теплопровідності полімерних мікро-і нанокомпозитів»: 72 ст., 14 рис., 3 табл., 43 літературних джерел.

ПОЛІМЕРНІ МІКРО- І НАНОКОМОЗИТИ, МАСОВА ЧАСТКА, ПОЛІМЕРНА МАТРИЦЯ, КОЕФІЦІЄНТ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ,

Об'єкт дослідження: Полімерні мікро- і нанокомпозити на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату, поліметилметакрилату з вуглецевими нанотрубками, мікрочастинками алюмінію і міді в якості наповнювача.

Предмет дослідження: Вплив кількості масової частки наповнювача на коефіцієнт теплопровідності.

Мета дослідження: Визначення теплофізичних властивостей в полімерних мікро- і нанокомпозитах на поліетилену, поліпропілену, полікарбонату, поліметилметакрилату, при змішуванні їх з вуглецевими нанотрубками, мікрочастинками алюмінію і мікрочастинками міді, у сухому та розплавленому вигляді.

Методи дослідження: Визначення коефіцієнту теплопровідності досліджуваних зразків з використанням диференціального скануючого калориметра Perkin Elmer DSC 2, модифікованого пакетом прикладних програм фірмою IFA GmbH

Отримані результати та їх новизна: Виконано аналіз теплофізичних властивостей полімерних мікро і нанокомпозитів. Вперше одержанні значення коефіцієнту теплопровідності мікрочастинок міді в якості наповнювача для полімерних мікро і нанокомпозитів на основі поліетилену.

Значущість виконаної роботи та висновки : Одержані данні що до теплофізичних властивостей полімерних мікро і нанокомпозитів, необхідні для виготовлення теплообмінників. За результатами роботи можна зробити такі висновки:

1. Встановлено що коефіцієнт теплопровідності приймає різні значення від зміни масової частки наповнювач.
2. Встановлено що метод отримання полімерних мікро і –нанокомпозитів впливає на коефіцієнт теплопровідност.

Рекомендації по використанню: Результати магістерської роботи рекомендується використовувати під час проведення наукових досліджень та в практичній діяльності фахівців-фізиків.

Галузь застосування та ступінь впровадження матеріалів: Галуззю застосування результатів даної роботи є теплотехніка. Одержані дані можуть застосовуватися спеціалістами в сфері інженерії.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПИТАНЬ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО І НАНОКОМПОЗИТІВ.....	13
1.1 Стан досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро і нанокompatитів	13
1.2 Методи отримання та вплив на теплофізичні властивості полімерних мікро- та нанокompatитів	20
1.2.1 Порівняльний аналіз методів отримання полімерних мікро- та нанокompatитів.....	20
1.2.2 Вплив методів отримання полімерних мікро- та нанокompatитів на їх теплоємність.....	22
1.3 Постановка завдань дослідження.....	31
1.4. Висновки за розділом.....	31
РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО - ТА НАНОКОМПОЗИТІВ....	32
2.1 Методи отримання полімерних мікро- та нанокompatитів.....	32
2.1.1 Метод, змішування композитів у сухому вигляді.....	32
2.1.2. Метод, змішування компонентів у розплаві полімеру.....	40
2.2 Дослідження теплопровідних властивостей композитів.....	41
2.3. Висновки за розділом.....	48

РОЗДІЛ 3 ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ВИСОКОТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ НА ЗМІШУВАННІ КОМПОНЕНТІВ У СУХОМУ ВИГЛЯДІ.....	49
3.1. Загальні відомості до вимог полімерних мікро і –наноккомпозитів.....	49
3.2. Коефіцієнт теплопровідності полімерних композиційних матеріалів на основі полікарбонату для різних типів наповнювачів.....	51
3.3 Експериментальні залежності коефіцієнтів теплопровідності матеріалів від масової частки наповнювача.....	55
3.4. Вплив методів отримання високотеплопровідних полімерних мікро- та наноккомпозитів на їх теплопровідність властивості.....	61
3.5 Висновки за розділом.....	67
ВИСНОВКИ.....	68
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	69

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ρ	густина
n_0	перепад температур
c_p	питома теплоємність
S	площа поперечного перерізу
m	маса досліджуваного зразка
ω	масова частка
λ	теплопровідність
ВНТ	вуглецеві нанотрубки
ПЕ	поліетилен
ПК	полікарбонат
ПП	поліпропілен
ПММК	поліметилметакрилат

ВСТУП

Актуальність теми.

Для створення сучасного теплоенергетичного оснащення почали використовувати мікро- і нанокомпозитів різноманітного призначення, на разі це один з основних напрямків який використовується. Серед мікро- і нанокомпозитів відокремлюються композити які мають цілий спектр особливих властивостей.

Один з перспективних напрямків застосування полімерних мікро- і нанокомпозитів, є виготовлення теплообмінних поверхонь, які вважаються дуже важливими елементами теплоенергетичних установок різного призначення. Використання матеріалів цього класу забезпечують підвищення надійності, довговічності, зниження масогабаритних характеристик а також зниження їх вартості у порівнянні з іншими матеріалами які вважались певний час класичними. При використанні цих матеріалів є можливість підвищити різні теплофізичні властивості що є над важливим для теплоенергетичних установок.

Матеріали які використовуються для теплообмінних поверхонь повинні відповідати ряду вимог, що віносяться до їх діапазону робочих температур, теплофізичних властивостей, масогабаритних та технологічних характеристик та ін. Щодо теплофізичних властивостей в перш за все, матеріал повинен мати коефіцієнт теплопровідності якій буде відповідати основним вимогам. Його значення для забезпечення низькотермічного опору стінок теплообмінників повинен бути не менше ніж $20 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Це є одним з основних критеріїв.

Вимоги до робочих температур матеріалів, диктуються різними тепловими режимами при яких буде відбуватись експлуатація теплообмінних пристроїв. Для полімерних мікро- і нанокомпозитів цей діапазон обмежується температурою розм'якшення що набуває досить невеликих значень. Із за цієї особливості таких матеріалів

для їх використання повинно бути зорієнтовано вперш за все на виготовлення теплообмінників які будуть призначенні для передачі низькопотенціальної теплоти, робоча температура таких поверхонь не повинна перевищувати 200 °С.

В багатьох ситуаціях вимоги до таких матеріалів включають в себе ще й високу корозійну стійкість. Такі вимоги диктуються для теплообмінників які широко використовуються в різних агресивних середовищах, тому це є достатньо важливим критерієм при створенні матеріалів.

Масогабаритні показники також відносяться до важливих характеристик теплообмінних апаратів. Для різних теплообмінників диктуються різні умови так як для деяких є не прийнятним велика маса або габарити. Частіш за все цей показник повинен буди чим менше тим краще.

Мета і завдання дипломної роботи.

Метою роботи є отримання та аналіз результатів виконаних отриманих завдяки Perkin Elmer DSC 2, диференціального скануючого калориметра. Порівняння результатів отриманими завдяки змішування полімерних мікро і –нанокомпозитів у розплаві та завдяки змішуванні у сухому вигляді.

1. Отримати полімерні мікро і – нанокомпозити за допомогою методу змішуванні у сухому вигляді.

2.Завдяки диференціально скануючого калориметра Perkin Elmer DSC 2 отримати значення коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів на базі різних матриць.

3. Отримати значення коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів для різних значень масової частки напвнювача та його типу.

4. Отримати полімерні мікро і – нанокомпозити за допомогою методу змішуванні у розплаві.

5. Повторити пункти 2 та 3 з композитами які були отриманні іншим методом.

6. Виявити пороги перколяції для полімерних мікро та –нанокомпозитів, отриманих різними методами.

7. Проаналізувати і виявити основні закономірності зміни коефіцієнту теплопровідності.

8. Порівняти значення коефіцієнту теплопровідності, та значення масової частки при яких відбувається спостереження порогів перколяції для різних методів отримання полімерних мікро і –нанокомпозитів.

Об'єкт дослідження

Полімерні мікро- і нанокомпозити з поліпропіленовою, поліетиленовою, поліметилметакрилатовою, полікарбонатною матрицею, з вуглецевими нанотрубками, мікрочастинками міді і мікрочастинками алюмінію в якості наповнювача.

Предмет дослідження

Вплив кількості масової частки наповнювача на коефіцієнт теплопровідності.

Методи дослідження.

При вирішенні сформульованих вище завдань використовувався диференціально скануючий калориметр Perkin Elmer DSC 2, модифікований пакетом прикладних програм фірмою IFA GmbH. Для отримання полімерів використовувався планетарний активатор, та установка гарячого пресування композиційних матеріалів.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Дістало подальший розвиток визначення коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів методом що базується на змішуванні полімерів у сухому вигляді
2. Вперше було отримані значення коефіцієнту теплопровідності для полімерних композитів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату, поліметилметакрилату наповнених ВНТ, мікрочастинками алюмінію та мікрочастинками міді.
3. Вперше було отримано значення коефіцієнту теплопровідності для полімерних композитів при застосуванні різних методів їх отримання, а також проаналізовані ці значення.

Практичне значення отриманих результатів.

Одержанні данні що коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро- і нано-композитів використовуються при теплотехніці для виробництва теплообмінних установок та теплотехніці.

Особистий внесок випускника.

Випускник брав участь у проведенні обчислюваних експериментів, обробці та аналізі отриманих результатів.

Апробація отриманих результатів.

Результати роботи доповідалися на таких конференціях: на ХІХ Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених і студентів «Політ 2019. Сучасні проблеми науки», 3-4 квітня 2019 р., м. Київ.

Публікації.

Тези

1. Попружук І.О. Валько О.В. Вплив швидкості охолодження на теплоту кристалізації полімерних мікро- і нанокомпозитів «Політ. Сучасні проблеми науки». – 2019, с 19.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПИТАНЬ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО І НАНОКОМПОЗИТІВ

1.1 Стан досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро і нано-комполитів

Завдяки невеликій вазі, корозійній стійкості та простоті обробки полімерів, теплопровідні полімерні композити відкрили нові можливості для заміни металевих деталей у різних областях, таких як електроніка, двигуни та генератори та теплообмінники. Завдяки своїй високій теплопровідності вуглецеві нанотрубки (УНТ) є перспективними матеріалами для теплопровідних композитів. Однак теплопровідність нанокомпозитів (полімерів / нанотрубки) достатньо низька порівняно з теплопровідністю самих УНТ. Проблема в основному пов'язана з великим термічним опором між УНТ та полімерною матрицею, що перешкоджає передачі фононів, які домінують у теплообміні між полімером і УНТ.

Як відомо, енергія в твердому тілі передається електронами, фононами або фотонами. У більшості полімерів фононний механізм є основним механізмом теплопровідності, оскільки вільний рух електронів у ньому неможливий [1]. Для розрахунку теплопровідності полімеру, враховуючи теоретичне передбачення, зазвичай використовують рівняння Дебая:

$$\lambda = \frac{(c_p \cdot v \cdot l)}{3} \quad (1.1)$$

l - довжина вільного пробігу фононів. v - середня швидкість фононів; c_p - питома теплоємність;

Для полімерів l є невеликим значенням (кілька ангстрем), що обумовлена наявністю

аморфних областей у полімері. Багато дефектів аморфного полімеру призведе до розсіювання фононів, що призведе до дуже низької теплопровідності полімеру [2-5].

Кристалічність полімеру також суттєво впливає на його теплопровідність, коливається від $0,2 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ для аморфних полімерів (таких як поліметилметакрилат (ПММА) або полістирол (ПС)) до $0,5 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ змінюється. Використовується для полімерів з високою кристалічністю (наприклад як поліетилен достатньо високої щільності) [4, 6].

Однак в опублікованій літературі є великі відмінності між експериментальними даними щодо теплопровідності кристалічних полімерів. Іноді бувають навіть суперечливі результати. Слід зазначити, що теплопровідність полімеру залежить від багатьох факторів, таких як хімічна структура, міцність зчеплення, тип структури, молекулярна маса бічних груп, молекулярна щільність розподілу, тип і міцність дефектів або структурна нерівномірність, умови обробки і температура. Отже, через розсіювання фононів на межі між аморфною фазою та кристалічною фазою та поєднання цих факторів у полімерній кристалічній фазі прогнозування теплопровідності та кристалічності є дуже складним.

Температурна залежність теплопровідності частково кристалічних та аморфних полімерів також може суттєво відрізнятись. При низьких температурах частково кристалічні полімери мають температурну залежність, подібну залежності від дефектних кристалів, з максимумом в діапазоні температур близько 100 К . Зі збільшенням кристалічності він переходить на більш низькі температури та вищу теплопровідність Оцініть [7, 8]. Хоча аморфний полімер відтворює температурну залежність, подібно до залежності не екстремального неорганічного скла, значна область плато спостерігається в області низьких температур [9]. Зі збільшенням температури теплопровідність аморфних полімерів зростає до температури склування (T_g), а потім зменшується при температурах вище T_g [10, 11]. У широкому діапазоні температур ($273\text{-}373 \text{ К}$) теплопровідність деяких аморфних та частково кристалічних полімерів (ПЕ, ПТФЕ, ПС та

епоксидна смола) пов'язана з температурою, що вказує на те, що аморфна полімеризація Теплопровідність матеріалу зростає із збільшенням температури і набагато вище, ніж у кристалічній області. В аморфному [12].

Відомо, що полімерні матеріали мають низьку теплопровідність. З іншого боку, в різних галузях, таких як силова електроніка та теплова енергія, існує багато причин для збільшення теплопровідності полімерних матеріалів. Наприклад, якщо необхідно використовувати полімерні матеріали як тепловідводи в електричних або електронних системах, потрібні композиційні матеріали з теплопровідністю приблизно від 1 до 30 Вт / (м · К). Тому, щоб подолати обмеження використання традиційних полімерів, важливо використовувати композиційні матеріали на основі полімерів та вивчити їх теплофізичні властивості.

Традиційно теплопровідність полімерів покращується додаванням теплопровідних наповнювачів (включаючи графіт, сажу, вуглецеве волокно, керамічні або металеві частинки) [13-17]. Слід зазначити, що зазвичай існує велика кількість даних, що розкидаються про теплопровідність наповнювача. Теплопровідність залежить від кількох факторів: чистоти наповнювача, кристалічності полімерної матриці, розміру частинок, способу вимірювання та способу введення наповнювача в полімерну матрицю. Важливо також зазначити, що певні матеріали (зазвичай у формі волокон і шарів) мають вищу анізотропію і, як правило, мають більшу провідність вздовж основної осі або площини, ніж у вертикальному напрямку.

Для досягнення належної теплопровідності в теплопровідних полімерних композитах зазвичай необхідний високий ступінь заповнення (> 30 об.%), Що ускладнює утворення композиційних матеріалів. Насправді вимоги до обробки (наприклад, можливість екструзії та лиття під тиском) часто обмежують вміст наповнювачів у композиції, що в свою чергу обмежує теплопровідність [18]. Крім того, висока концентрація неорганічного наповнювача істотно змінює механічні властивості та щільність полімеру. З цих причин важко отримати оброблені полімером композиційні матеріали з теплопровідністю більше 4 Вт / (м · К) і меншим споживанням енергії.

Перспективні наповнювачі на вуглецевій основі з високою теплопровідністю та низькою вагою. Відомими звичайними наповнювачами на основі вуглецю є графіт, вуглецеве волокно та сажа. Графіт визнаний найкращим електропровідним наповнювачем завдяки своїй високій теплопровідності, низькій вартості та високій дисперсності в полімерній матриці [19, 20]. Теплопровідність кожного шару графена, що складає графіт, становить близько $800 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ [21] і вище (теоретично оцінюється в $5300 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ [22]), що визначає весь графіт. Висока теплопровідність зазвичай знаходиться в діапазоні від 100 до $400 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$. Термоекспансивний графіт (TRG) - очищена форма графіту товщиною від 20 нм до 100 нм також застосовується в полімерних композитах, а його теплопровідність залежить від ступеня розшарування [23] та його дисперсії в матриці.

Іншим важливим вуглецевим наповнювачем є вуглецеве волокно (ВВ). У роботі [24] розглядалися полімерні / вибухонебезпечні композиційні матеріали. Оскільки вибухівка характеризується круговою геометрією, паралельною осі волокна, теплопровідність вздовж осі волокна значно відрізняється від поперечної теплопровідності (теплопровідність в осьовому напрямку може досягати $2000 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$, тоді як $10 \sim 110 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$) у поперечному напрямку [25]), що безпосередньо впливає на теплопровідність орієнтованих композиційних матеріалів.

Частинки вуглецю - це невеликі сфери, що складаються з деградованих графітових структур, з характерним розміром частинок (10-500 нм) і площею поверхні ($25\text{-}150 \text{ м}^2 / \text{г}$). Результати показують, що питома теплопровідність сажі має більший внесок у електропровідність [26].

Для полімерів важливими наповнювачами є також металеві частинки, які призводять до збільшення теплопровідності отриманого композиційного матеріалу. Однак, якщо полімерна матриця значно заповнена металевими частинками, вага композиційного матеріалу збільшиться, обмежуючи тим самим використання цього матеріалу, коли потрібна невелика вага. До частинок металу, що використовуються для підвищення теплопровідності, належать порошки алюмінію, срібла, міді, нікелю тощо.

На основі полімерної матриці, такої як поліетилен, поліпропілен, поліамід, полівінілхлорид та епоксидна смола [27], полімер, модифікований з урахуванням частинок металу, його характеристики Теплопровідність композиційного матеріалу залежить від теплопровідності металевого наповнювача та розміру частинок, об'ємної частки та просторового розташування полімерної матриці. Деякі керамічні матеріали також мають високу теплопровідність, такі як нітрид алюмінію (AlN), нітрид бору (BN), карбід кремнію (SiC) та оксид берилію (BeO) [28]. Встановлено, що на теплопровідність композитів з керамічними наповнювачами впливає щільність упаковки наповнювача, розмір і розподіл частинок, обробка поверхні та спосіб змішування.

Інтерес до використання нанонаповнювачів у полімерних матрицях полягає в можливості отримання унікальних властивостей (висока тепло- та електропровідність, високий модуль пружності тощо) при використанні наномасштабу та дуже малих пропорцій наповнювачів. Тому в роботах узагальнено шість основних пов'язаних характеристик нанокompозитів, а саме: 1) поріг проникнення (близько 0,1-2 об.%); 2) орієнтація та відносне положення, які мають місце при низьких Об'ємний вміст; 3) Висока щільність частинок на одиницю об'єму (106-108 частинок / мкм³); 4) Велика площа поверхні на одиницю об'єму частинок (103-104 м² / мл); 5) Коротка відстань (у 1-8 об.% становить 10-50 нм); 6) Порівнянний розмір наночастинок, а також відстань між частинками та радіус інерції полімерного ланцюга. Для збільшення теплопровідності полімерів використовуються різні наночастинок з високою теплопровідністю. Наприклад, поліетилен високої щільності, заповнений 7% (обсягом) нанорозмірного термоекспансивного графіту, має теплопровідність 1,59 Вт / (м · К), що є нижчою значення теплопровідності мікрокомпозитних матеріалів (0,78 Вт / (м · К)) подвійний. Використовуючи однаковий об'єм наповнювача. Нанокompозити на основі полівінілбутиралу (PVB), полістиролу PS, поліметилметакрилату PMMA та полівінілвінілового спирту (PEVS) із швидкістю заповнення 24 мас. % Теплопровідність нітриду бору становить 1,80; 3,61; 3,16; і 2,50 Вт / (м · К) відповідно. Результати показують, що вуглецеві нановолокна можуть також покращувати теплопровідність полімерних композитів. Однак найбільш часто використовуваними та досліджуваними

наночастинками для поліпшення теплопровідності є вуглецеві нанотрубки (одношарові або багат шарові).

Багато рівнянь можна використовувати для математичного опису концентраційної залежності теплопровідності. Всі їх значення знаходяться в межах найвищої теплопровідності в двофазній системі (в системі паралельної пластини (фази) вони розташовані в напрямку теплового потоку і мають теплопровідність λ_1 та λ_2):

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_1(1 - \varphi) + \lambda_2\varphi, \quad (1.2)$$

мінімізації теплопровідність у системі з декількома складеними пластинами (фазами) у напрямку теплового потоку:

$$\lambda_{\perp} = 1/[(1 - \varphi)/\lambda_1 + \varphi/\lambda_2], \quad (1.3)$$

де φ концентрація пластин, які мають теплопровідність λ_2 . Співвідношення представлені на рис. 1.1

Коли полімер заповнюється теплопровідністю, склад зростає, а залежність теплопровідності від концентрації наповнювача описується у рівнянні [53]:

$$\log \lambda = \log \lambda_p + (\log \lambda_f - \log \lambda_p)(\varphi / F)^N. \quad (1.4)$$

Очевидно, якщо $F = 1$ і $N = 1$, то рівняння (1.3) збігається з рівнянням

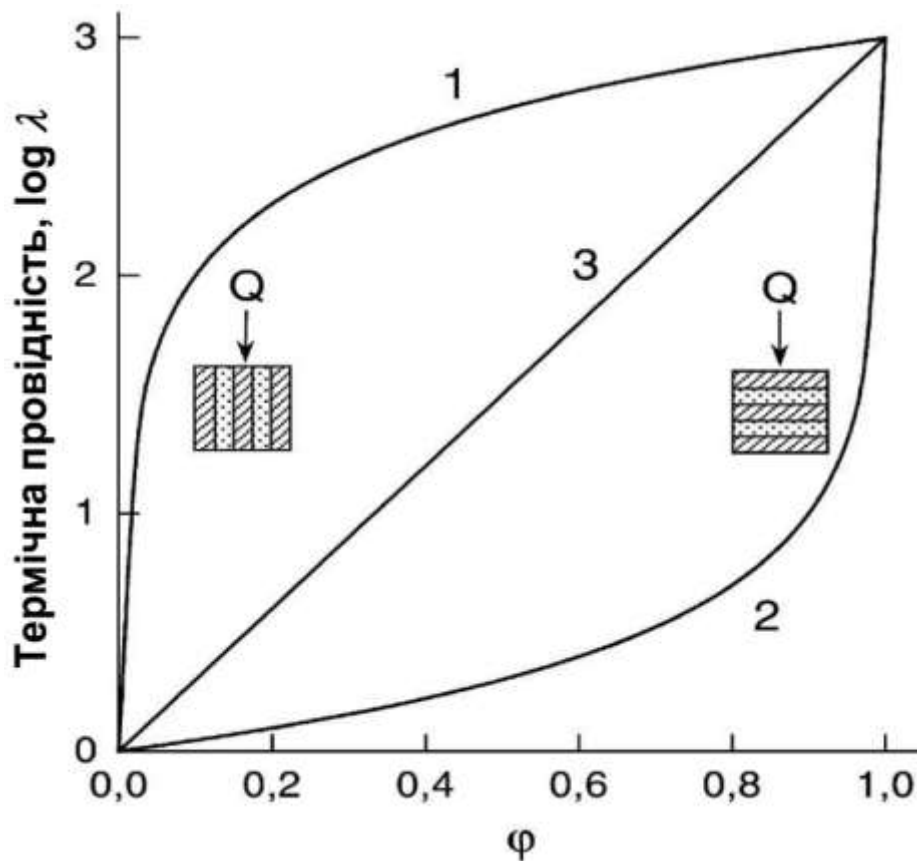


Рис. 1.1. Теплопровідність для двофазної системи яка залежить від складу системи: 1 – найбільше значення λ , розраховане за рівнянням (1.4), 2 - найменше значення λ_{\perp} , розраховане за формулою (1.5), 3 - теплопровідність, розрахована у відповідності з рівнянням Ліхтенекера

Ліхтенеккер, поведінка системи відповідає залежності Ліхтенекера. Значення $F = 1$ означає, що коли $\phi = F$, наповнювач заповнює весь об'єм композиційного матеріалу, тобто вміст наповнювача варіюється від 0 до 1, в даному випадку $\lambda F = \lambda f$. Ця ситуація стосується систем з безперервною другою фазою, таких як сплави або розчини. Якщо друга фаза є дисперсним наповнювачем, співвідношення ϕ / F враховує значення F , і співвідношення також змінюється від 0 до 1.

У [29] було показано, що для композиційних матеріалів, що містять наповнювачі з різними значеннями F , теплопровідність швидше зростала в системах з нижчими значеннями F . Порівняно з мідними композитними матеріалами ($F = 0,30$), така поведінка може спостерігатися, що містить нікель ($F = 0,51$). Це пов'язано з тим, що

в системі, де значення F мало, однакове значення F зробить частинки близькими одна до одної. У цій системі, оскільки шар полімеру між частинками тонший, передача тепла від частинки до частинки легша. Тому, як і у випадку з електропровідністю, коефіцієнт набивання F є важливим параметром, що дозволяє враховувати фактичні геометричні властивості наповнювача.

1.2 Методи отримання та вплив на теплофізичні властивості полімерних мікро- та нанокомозитів.

1.2.1 Порівняльний аналіз методів отримання полімерних мікро- та нанокомполімерів

Висока поверхнева енергія та розмір наночастинок були модифіковані з метою модифікації традиційних методів зміни та розробки нових методів, присвячених виробництву найважливіших методів. Отже, аналізуючи основні методи, що відкидають багатовимірні мікро- та нанокомполімери, можна створити такі форми:

-Зміна розподілу без забезпечення ефективного розкладання наночастинок. Однак цей спосіб не підходить для нечутливих полімерів.

-Зміни плавки не впливають на утворення агрегатів наночастинок, але найчастіше використовуються у великому виробництві;

-Полімеризація *in-situ* забезпечить сильну взаємодію між матрицею та матрицею, що необхідно у багатьох типах;

- Термореактивна матриця схожа на змішувани у розміру;

Змішування у розчині

Одним з найпоширеніших методів формування композитів, наповнених нанодисперсними частинками, є змішування в розчині [30]. Перевагою вищезгаданого

способу формування композиту є низька в'язкість розчину полімеру, що допомагає рівномірно розподілити наночастинки по всьому об'єму полімерної матриці. Недоліком цього способу є необхідність розчинення полімеру, що досить складно для певних видів полімерів. Крім того, до недоліків цього способу можна віднести використання розчинників, які можуть бути шкідливими для людського організму. Цей фактор є основним недоліком застосування вищезазначеного способу в промисловості.

Змішування у сухому вигляді

Метод заснований на способі змішування компонентів у сухому вигляді за допомогою ультразвукового диспергатора та магнітної мішалки. Після змішування полімерної матриці та наповнювача отриману композицію формують методом гарячого пресування. Якщо говорити про переваги цього методу, то можна помітити найбільш очевидний метод, який є найпростішим серед методів, перелічених у цьому списку. Порівняно зі змішуванням у розплаві, наступні недоліки відрізняються від найкращих результатів розподілу наповнювача в полімерній матриці. Якщо ми розглянемо цей метод у теорії перколяції, останній фактор вплине на перколяційні кластери та формування стінок. Наступним недоліком є втрата матеріалу в змішувачі, який буде прилипати до стіни. Щоб уникнути непотрібної втрати цінних матеріалів, потрібно додати в змішувач невелику кількість води, що призведе до змішування полімеру з небажаною водою факт.

Змішування в розплаві

Змішування розплаву - ще один поширений метод одержання полімерних нанокомпозитів. У цьому випадку термопластичні полімери, такі як поліпропілен, полістирол та полі (етилен 2,6-нафталат), можуть бути отримані як матричні матеріали. Основна перевага цього методу полягає в тому, що наночастинки можуть розподілятися в матриці без розчинника. При змішуванні в розплаві для розподілу вуглецевих нанотрубок у полімерній матриці використовуються високотемпературні та зсувні

сили. Цей метод найбільш сумісний з існуючою промисловою технологією. Спеціальне обладнання (таке як екструдери, ливарні машини), яке може працювати при високих температурах та створювати великі зусилля зсуву, може бути зручно використовувати для розподілу наночастинок у матриці. Змішування розплаву або варіації цієї техніки часто використовуються для виготовлення ПНК, заповнених УНТ, у вигляді композитних волокон. Порівняно із методом змішаних розчинів, цей метод вважається менш ефективним для розподілу вуглецевих нанотрубок у полімері, а його використання обмежується низькою концентрацією наповнювачів у термопластичній матриці. Крім того, він неефективний при знищенні агрегатів наночастинок і може знищити самі нанотрубки, але це найбільш зручно для масового виробництва.

На закінчення слід зазначити, що найбільш прийнятним способом формування нанокомпозитів, особливо на основі термопластичних полімерів, є введення нанонаповнювачів шляхом змішування в розплаві. Однак через високу в'язкість розплаву полімеру цей спосіб не може забезпечити рівномірний розподіл частинок наповнювача в термопластичній матриці, особливо в поліпропілені.

1.2.2 Вплив методів отримання полімерних мікро- та нанокомпозитів на їх теплоємність

Аналіз експериментальних даних з теплопровідності наповнених композитів показує великий розбіг значень: від 1,5 до 32,7 Вт / (м·К), які отримані різними методами.

У роботі [31] теплопровідність композиційних матеріалів на основі полібензоксазину (що містить 78,5 об'ємів часки) досягала 32,7 Вт / м · К. Фракція, отримана з розплаву полімеру, % нітриду бору (BN). Ця надзвичайно висока цінність матеріалів на основі полімеру в основному пояснюється утворенням теплопровідної мережі наповнювачів з низькою екстремальною термостійкістю. Полібензоксазин (BN) має дуже низьку в'язкість розплаву, що необхідно для ефективного змочування поверхні наповнювача та рівномірного розподілу сполучного за обсягом наповнювача. Останній дозволяє утворювати в композиційному матеріалі тонкий прикордонний шар,

який необхідний для досягнення мінімальної кінцевої термостійкості. Полібензоксазин характеризується високою адгезією до поверхні частинок наповнювача, що дуже важливо для забезпечення високої теплопровідності та механічних властивостей блокових виробів. Наповнювач BN являє собою сукупність великих плоских кристалів із середнім розміром 225 мкм і бімодальним розподілом частинок за розміром, що дозволяє досягти більшої щільності частинок наповнювача в композиті. Останнє важливо для максимізації кількості контактів у тепловій сітці, що утворюється наповнювачем. Крім того, використання великих частинок наповнювача BN сприяє зменшенню теплової межі BN - BN, оскільки зі збільшенням розміру частинок загальна довжина межі зменшиться.

У [32] було проведено порівняльне дослідження впливу вибуху та статичного стиснення на теплопровідність високонаповнених бронзово-поліімідних композитів. Встановлено, що використання методів вибухонебезпеки може значно збільшити вміст на основі 70 об. % Теплопровідність поліімідного композиційного матеріалу. Вміст міді становить від 4% до 23 Вт / (м · К). Вибухове пресування є перспективним методом отримання високонаповнених бронзово-поліімідних композитів, які можуть одночасно стискати, формувати та консолідувати порошки. Під час вибухового стиснення відбуваються два паралельних процеси - зварювання частинок металевого наповнювача та формування каркаса, а також термодинамічна активація між полімером та наповнювачем та посиленна адгезивна взаємодія між ними.

У роботі [33] вивчалась теплопровідність 25 високонаповнених композиційних матеріалів системи БН-епоксидної смоли, отриманих методом гарячого пресування. Для поліпшення теплопровідності поверхню частинок БН попередньо силанізують. Теплопровідність становить 2,91; для композиційного матеріалу, що містить одну добавку гексагональних h-BN, кубічних c-BN та гексагональних BN-агрегатів, отримують відповідно 3,95 та 10,1 Вт / (м · К). Ці показники були додатково покращені до 5,26; введення меншого порошку AlN збільшило відповідно 5,94 та 12,3 Вт / (м · К), тим самим збільшуючи щільність частинок наповнювача в композиційному матеріалі.

Також повідомлялося, що він має сильний вплив на теплопровідність орієнтації плоских частинок VN у композиті.

У [34], для 80 об. % Композиційного матеріалу на основі епоксидної смоли має теплопровідність $4,1 \text{ Вт} / \text{ м} \cdot \text{ К}$. Фракція, відсоток частинок алмазного порошку з мультимодальним розподілом розмірів (1-100 мкм).

У [35], за вміст 48 об. % Композиційного матеріалу на основі епоксидної смоли має теплопровідність $1,6 \text{ Вт} / \text{ м} \cdot \text{ К}$. Частинки, % частинок порошку алюмінію. Порівняно з вищезазначеними роботами ці значення нижчі. Можливою причиною може бути особливість отримання зразків блоків без подачі тиску. Метод описаний нижче. Отже, порівняно з об'ємними зразками, що знаходяться під тиском, щільність контакту між частинками наповнювача нижча, і сам зразок може містити повітря.

У [36] на основі 70 мас. % PVDF композитний матеріал має теплопровідність $1,74 \text{ Вт} / \text{ м} \cdot \text{ К}$. Частинки, що становлять 40% пластівчастих частинок алюмінію. У цьому прикладі, порівняно з вищезазначеною роботою, нижча теплопровідність може бути обумовлена матеріалом основи фториду полівінілідену Порівняно з епоксидною смолою матеріал основи фториду полівінілідену має вищу в'язкість розплаву і Слабка продуктивність склеювання. Отже, у технології виробництва композиційних матеріалів з високим наповненням існує багато факторів, що впливають на теплові характеристики матеріалу. Спосіб змішування наповнювача з полімерним сполучним та спосіб отримання блочного продукту вплинуть на нерівномірність композиційної структури (контакт між частинками наповнювача, пористість, градієнт щільності тощо).

Щільність упаковки частинок наповнювача визначає граничний ступінь заповнення полімером, який можна збільшити, змінивши розподіл частинок за розміром порошку. В'язкість полімерної матриці визначає рівномірність розподілу наповнювача, змочуваність поверхні частинок наповнювача, граничний ефект адгезії та механічні властивості сильно наповненого композиту.

Найкраща вимога для поліпшення теплопровідності диспергованого полімеру полягає у використанні полімерної матриці з низькою в'язкістю та м'якого теплопровідного наповнювача з широким або мультимодальним розподілом розміру частинок та високою швидкістю перемішування для досягнення рівномірного розподілу наповнювача в матриці і високий тиск під час формування продукту для отримання щільної структури.

При використанні нанорозмірних наповнювачів спостерігається інша ситуація. Як правило, наночастинки безпосередньо диспергуються в матричному матеріалі під час процесу виробництва нанокompозитних матеріалів. Вміст нано наповнювачів може бути відносно низьким (0,5-5 мас.%). Завдяки високому ступеню впливу поверхні, що розгортається, наповнювача на впорядкування позицій елементів у системі із випадково сформованою структурою, експлуатаційні характеристики матеріалу можуть бути покращені. Цей ефект особливо хороший, коли він вводиться в матрицю наночастинок, що мають трубчасту форму.

З іншого боку, природа наномасштабу частинок наповнювача може спричинити відмінність структури та властивостей композиційного матеріалу від композитного матеріалу мікромасштабу. Наприклад, введення певних наномасштабних наповнювачів у полімерну матрицю робить його негорючим, вогнезахисним та біологічно розкладається. У деяких випадках вводили лише 5% від маси композиційного матеріалу. Порівняно з оригінальним полімером та традиційним композитним матеріалом, що містить 20-30 мас.% Полімеру, відсоток наповнювача наномасштабу може зменшити газопроникність матеріалу в 5-15 разів і значно поліпшити його. Стійкість до тріщин та стирання. Мікро наповнювач.

Можна забезпечити отримання матеріалу з набором покращених або нових характеристик шляхом створення полімерного нанокompозиту (ПНА), який забезпечує широкий спектр функціональних матеріалів, які можуть бути використані в різних галузях економіки. Багато в чому композиційні матеріали значно перевершують тра-

диційні полімерні матеріали і дозволяють створювати нові системи, які можуть задовольнити зростаючий попит суспільства на нові матеріали. Властивості композиційних матеріалів були покращені введенням наповнювачів. Вони можуть бути використані для модифікації стійкості до стирання та радіаційного впливу. Як наповнювачі для полімерів використовуються різні неорганічні речовини та органічні речовини різного розміру та форми. Відомо, що використовують наповнювачі, такі як дерево, шовк, скло, вуглецеве волокно та інші вуглецеві матеріали. Важливою особливістю нанокомпозитів є те, що поліпшення експлуатаційних характеристик можна досягти при дуже низьких концентраціях армуючих наповнювачів (зазвичай $\leq 5\%$ мас.) І значною мірою залежить від ступеня дисперсії нанонаповнювачів та поверхні розділу між нанонаповнювачами та матрицею Адгезія . Це пов'язано з більшою площею поверхні (об'ємним співвідношенням) нанодомішок порівняно з мікро- та макродомішками.

Дисперсія УНТ в термопластичних полімерах відбувається в кілька послідовних стадій: спочатку розплав полімеру використовується для змочування агломератів УНТ, а потім розплав полімеру поглинається в агломерати УНТ, а потім інфільтрація стає Процес розкладання послаблює розкладання агломератів і (зі зменшенням внутрішньої сили). Подальший їх розподіл у полімерній матриці. Механізм диспергування наповнювача залежить від способу обробки, способу обробки та властивостей полімерних та вуглецевих нанотрубок. Для того, щоб ефективно змочити первинні агломерати УНТ у розплаві полімеру, різниця міжфазної енергії між полімером та УНТ повинна бути на мінімальному рівні.

Композити металевих полімерно-полімерних матриць, що містять металеві частинки, можна отримати такими методами: термічним розкладом металовмісних сполук у розчинах полімерних розплавів, конденсацією парів металів на полімерній матриці та нанокапсульованим ПТФЕ Частинки, електрохімічне осадження. Введення в полімерну матрицю частинок металу, більших за відстань між ланцюгами, зшивками

та кристалічними блоками, призводить до руйнування структури полімеру та погіршення властивостей композиційного матеріалу. Це спостерігалось під час використання металевих частинок.

Зі зменшенням розміру частинок металів та полімерів змінюються і властивості композиційних матеріалів. Зміна масштабу межі розподілу може змінити властивості матеріалу. Наночастинки металевих наповнювачів призводять до реорганізації надмолекулярної структури полімерної матриці.

Термопластична полімерна матриця відіграє особливу роль у створенні полімерних нанокомпозитів. Основою термопластів є полімери, макромолекули яких мають лінійну або розгалужену структуру і не будуть хімічно взаємодіяти між собою при нагріванні, тому вони не втратять здатності до подальшої (багаторазової) обробки. Термопластичні полімери характеризуються низькою усадкою (1 ... 3%), вони можуть не тільки плавитися, але і розчинятися, їх легко обробляти і не складно виробляти.

Композиційні матеріали на основі термопластика мають необмежений термін зберігання, що в кілька разів скорочує цикл обробки. Завдяки короткочасному нагріванню заготовки, процес формування деталей із заготовки споживає менше енергії, особливо при масовому виробництві. Це спрощує виробництво складних конфігураційних деталей, підвищує продуктивність обладнання та створює умови для його автоматизації. Одночасно домагаються повного відтворення розміру. Композиційний матеріал нетоксичний, не виділяє розчинника і вибухобезпечний. Тому технологія термопластичної обробки є екологічно чистою. Можливість досягнення безвідходного виробництва дуже важлива - матеріал може використовуватися як сполучна речовина у вигляді термопластів, плівок та волокон. Використання структурних термопластів, таких як полісульфон, полікетон, поліфенілецнсульфід, та полаікрилат, обмежується їхньою високою вартістю. Однак виробництво композиційних матеріалів на основі нових термопластів збільшується, оскільки високі витрати компенсуються їх ефективним використанням. У деяких випадках їх використання є єдиним способом вирішення проблем відбору матеріалів в електроніці, машинобудуванні та інших

галузях промисловості. Для поліпшення властивостей загальноструктурних термопластів використовуються різні наповнювачі.

Наномасштабні наповнювачі можуть бути використані для отримання нанокомпозитів на основі полімерів. Наномасштабні наповнювачі можна розділити на три категорії: наночастинки, нанотрубки та наночастиці. Зокрема, проводяться інтенсивні дослідження щодо використання наномасштабних наповнювачів для поліпшення теплопровідності полімерів. Існує література про введення вуглецевих нановолокон та нанотрубок для поліпшення теплопровідності полімерів. Останній, який має унікальне співвідношення сторін і високу теплопровідність, може утворювати перколяційні сітки при дуже низьких рівнях заповнення. Останні результати вимірювань теплопровідності одностінних вуглецевих нанотрубок підтвердили $3000 \text{ Вт / м} \cdot \text{К}$, тоді як для одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) він перевищує $2000 \text{ Вт / м} \cdot \text{К}$. Однак через технічні труднощі, пов'язані з вимірюванням нанометрів, все ще важким завданням є безпосереднє кількісне вимірювання теплопровідності однієї нанотрубки. Тому значення теплопровідності УНТ в літературі зазвичай наводиться на основі теоретичних моделей та непрямих експериментів, що пов'язано зі значним зміною величини: від 2000 до $6000 \text{ Вт / м} \cdot \text{К}$.

Змішування в розчині є одним із найпоширеніших методів отримання наповнених ВНТ полімерів. Метод включає три основні стадії: диспергування ВНТ у відповідному розчиннику, змішування з розчинами полімерів та отримання композиційних матеріалів шляхом осадження або лиття плівок. Зазвичай необхідно використовувати потужний ультразвук для отримання суспензії з необроблених ВНТ. Термічна обробка, обробка кислотою та функціоналізація ВНТ, зазвичай використовуються для стабілізації дисперсій ВНТ. Підготовлені композитні матеріали з ВНТ на основі різних полімерів, включаючи поліакрилонітрил / ОВНТ, поліметилметакрилат / ВНТ. Однак спосіб змішування в розчині обмежений полімерами, які добре розчиняються у розчинниках, придатних для отримання стабільних суспензій ВНТ. Зручним, економічно вигідним методом приготування полімерних / ВНТ композитів є метод змішування в

розплаві. Спосіб використовує високу температуру та високу енергію та використовує звичайне обладнання для промислової переробки полімеру для розподілу ВНТ у термопластичній полімерній матриці. Змішування розплаву підходить для всіх основних типів полімерів, включаючи поліолефіни, поліаміди, поліефіри тощо, але порівняно із способами змішування розчину воно менш ефективно для рівномірного розподілу ВНТ в полімерній матриці.

Незважаючи на свою високу механічну міцність, багат шарові вуглецеві нанотрубки (BSHVNT) все ще можуть протистояти критичній деформації на вигин, розтягування та стиснення. Ці деформації досягаються шляхом перестановки конструкції без порушення цілісності. Вони характеризуються ефектом розтягування, що впливає на надмолекулярну структуру та більшою площею поверхні - ефективність передачі навантаження від матриці до наповнювача вища. Вуглецеві нанотрубки можуть бути використані в різних галузях сучасної електроніки, матеріалознавства, енергетики, хімії та медицини.

Зі збільшенням попиту та виробничих потужностей, особливо вартість багат шарових вуглецевих нанотрубок продовжує зменшуватися, що допомагає створити ринок полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками. Оскільки ці матеріали стабільні при надвисокій та наднизькій температурах, стабільні в агресивних середовищах та мають вищу біосумісність, їх широкий діапазон властивостей дозволить використовувати ці матеріали у багатьох галузях економіки. Завдяки силам Ван дер Ваальса ($0,5 \text{ eV} / \text{nm}$), тенденція ВНТ до утворення агломератів є єдиним обмежуючим фактором для реалізації потенціалу цих матеріалів. В даний час зусилля багатьох дослідників спрямовані на отримання та вивчення композиційних матеріалів з полімерною матрицею, заповненою УНТ. Особливо актуальним є створення композиційних матеріалів на основі промислових полімерних матеріалів: провідників, електромагнітного захисту від випромінювання, ударостійкості, фільтрів для агресивного середовища та обмежувачів лазерного випромінювання. Якщо проблему взаємодії ВНТ з

полімерною поверхнею можна вирішити, тобто можна забезпечити перенесення корисного навантаження з полімерної матриці на ВНТ, тоді стане матеріалом, що поєднує пластичність та недорогі полімери з високим нагріванням, високою провідністю та високою міцністю ВНТ. Унікальний інструмент для багатьох завдань. з'являються. Статті-коментарі та монографії відображають результати досліджень вчених усього світу.

В останнє десятиліття полімерні нанокompозити викликали великий інтерес з боку науковців та виробників завдяки своїм властивостям (таким як теплопровідність, еластична жорсткість і міцність, а також невелика кількість домішок нанопаду).

Слід зазначити, що отримання композиційних матеріалів має велику залежність від методів їх виробництва. Тому використання армованого кремнеземом та вуглецевим волокном полімеру значно покращує механічні властивості, особливо міцність на розрив, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це можна пояснити тим фактом, що наночастинки можуть впливати на утворення надмолекулярної полімерної структури композиційного матеріалу, тому продуктивність матеріалу може бути значно покращена. Надзвичайна міцність ВНТ у поєднанні з іншими властивостями робить його перспективним армуючим наповнювачем для різних матриць, включаючи полімери. Отримані на сьогодні результати підтверджують високу ефективність нанотрубок як наповнювачів. Ефективність вуглецевих нанотрубок, наповнених полімерними нанокompозитами, залежить від багатьох факторів, включаючи тип полімерної матриці та вуглецеві нанотрубки, вміст домішок у вуглецевих нанотрубках, спосіб отримання полімерного композиту та довжину вуглецевих нанотрубок. Співвідношення, взаємодія полімер-наповнювач, ступінь розподілу в композиції наповнювача та параметри формування орієнтованого композиту.

1.3 Постановка завдань дослідження

Виходячи з огляду літературних джерел за тематикою, яка розглядається, постановленні наступні завдання досліджень.

1. Дослідити коефіцієнт теплопровідності в полімерних мікро і –нанокомпозитах які базуються на різних матриціях.
2. Встановити як змінюється коефіцієнт теплопровідності при використанні різних наповнювачів, а також залежність теплопровідності від масової частки наповнювача.
3. Дослідити наявність порогів перколяції першого та другого роду, для типу матриці, наповнювача та масової частки останнього.

1.4. Висновки за розділом

Проведений у розділі огляд дозволяє зробити такі висновки:

1. В останній період полімерні мікро- і нанокомпозити набирають все більш широкого застосування у різних галузях науки і техніки. Перспективність їх застосування пов'язана з комплексом унікальних характеристик даних матеріалів.
2. Через широке застосування полімерних мікро- і нанокомпозитів потрібно проводити дослідження про їх теплофізичні властивості.
3. Необхідним є дослідження таких властивостей композитів як теплопровідність. При цьому дуже важливим є одержання залежності цієї величини зокрема від масової частки наповнювача.

РОЗДІЛ 2

ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО - ТА НАНОКОМПОЗИТИВ

2.1 Методи отримання полімерних мікро- та нанокompозитів

2.1.1 Метод, змішування композитів у сухому вигляді

Розглянутий спосіб отримання композиційного матеріалу включає змішування компонентів у сухому вигляді за допомогою магнітного змішувача та ультразвукового диспергатора, а потім гаряче пресування отриманої композиції. Після намагнічування

більшість наповнювачів композиційних матеріалів, що використовуються для механічної активації (далі - МА), завантажуються у планетарний активатор. Схема наведена на (Рис 2.1). Збудник включає статорний компонент, що складається з рами 1, корпусу 2, кронштейна 3, кронштейна та кріплення, а також обертовий компонент, що складається з водія 8, шківів 4, барабана 5 і ремінної передачі. Отже, вся конструкція виробу складається з компонентів, які забезпечують рух роликів різної конструкції у планетному русі. Для обмеження осьового переміщення контейнера зі стовбуром існує обмежувальне кільце 6. Валик 7 використовується для фіксації ванни в приводному блоці. Вода подається в подрібнювач у зборі через фітинги, а потім у сердцевину через сопло 12 для охолодження та змащування бочкової млини під час роботи.

Робота планетарного активатора полягає в наступному. Привід (каретка) 8 приводиться в рух від двигуна з певною потужністю за допомогою шківів та клинового ремня. Привід обертає барабан навколо осі активатора, тобто повідомляє йому обертатися в переносному русі. Притискаючи ролик до опори під дією відцентрової сили,

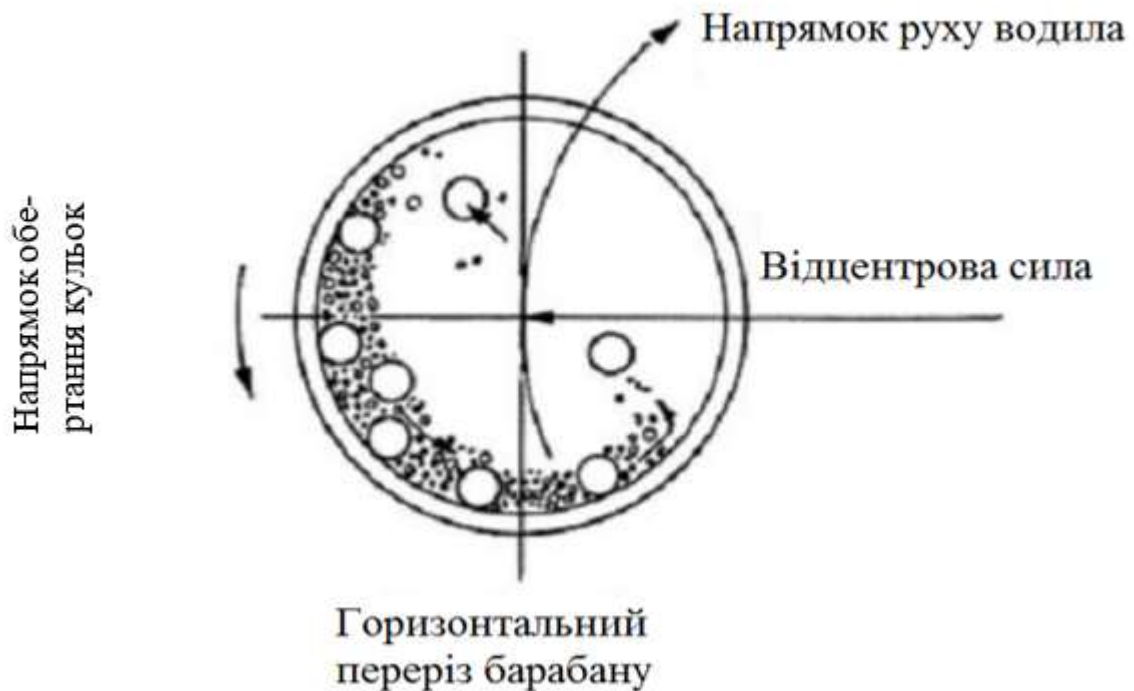


Рис. 2.2 Горизонтальний переріз барабану

Параметри активатора наведені в таблиці 2.1. Як основний параметр для контролю процесу обробки металевого порошку обраний час коливається від 10 до 80 хвилин. Завантажені підготовлений зразок порошку 30 г у два робочі барабани, кожен місткістю 900 мл, і додайте до них 4-5 мл води. Додавання води відбувається за рахунок того, що під час обробки МА металевого порошку металеві частинки мають сильну адгезію на стінці барабана та шліфувальному тілі планетарного млина. З метою усунення явища адгезії застосовується метод додавання води до порошкової суміші. Кількість води та спосіб її введення повинні не тільки запобігати прилипанню порошку до стінки барабана та землі, а й забезпечувати збалансованість повторного процесу зварювання та подрібнення композитних агломератів. Частинки порошку будуть злипатися, особливо у випадку пластмас та липкості, через сильну пластичну деформацію, яка відбувається під час МА.

Отже, формування композиційного порошку в процесі комбінованого механохімічного синтезу включає три основні стадії:

1) На першому етапі форма частинок полімеру змінюється від сферичної до пластової, а агломерати наповнювачів та їх розподіл на поверхні полімерних частинок послаблюються. Результатом є утворення первинних композиційних частинок полімеру / наповнювача.

2) На другій стадії розмір частинок композиту зменшується, частинки наповнювача надалі розподіляються (диспергуються), а подрібнені первинні композитні частинки агломеруються, утворюючи вторинні композиційні частинки.

3) На третьому етапі розмір вторинних композиційних частинок зменшується, а порошкову суміш згодом гомогенізують. Після цього дрібна суміш завантажується у форму.

Композиційний матеріал виготовляється шляхом пресування розплаву полімеру у форму гарячим пресуванням (Рис. 2.3).

Обладнання для виробництва зразків методом гарячого пресування включає форму 2 із внутрішнім діаметром 15-20 мм, гідравлічний прес 4 та гідравлічний прес 4 для формування тиску у формі. Враховуючи площу поршня преса та пуансона матриці, тиск у матриці контролюється за допомогою манометра. Між пуансонами знаходиться зразок. Термопара 3 і регулятор температури призначені для підтримання температурного режиму «нагрівання» - «пауза» - «охолодження».

Параметри роботи планетарного активатора

Швидкість обертання (об./хв)	220-430
Матеріал використаний у барабанах	загартована сталь
Об'єм барабану (мл)	920
Матеріал кулі	сталь ШХ13
Розмір кулі (мм)	7 / 8,5 / 9,5
Відношення куль	1/1,5/ 2
Маса загрузки кулі (г)	900
Маса порошку (г)	35
Час обробки (хв)	15-85
Охолодження	паровое

Вихід контролера підключений до нагрівача 1. Вентилятор 6 забезпечує задану швидкість охолодження. Обладнання, яке отримує зразок методом гарячого пресування з розплаву, дозволяє повторити процес з достатньо високою точністю, щоб відтворити умови кристалізації за допомогою автоматичного регулювання температури за заданою схемою.

Циліндричні зразки нагрівають у прес-формі під нормальним тиском до температури, вищої за температуру плавлення 20 К, витримують протягом 15-20 хвилин (для усунення механічних та термічних навантажень) і пресують їх під заданим тиском. Перед пресуванням, враховуючи похідну температури плавлення під тиском, діапазон температур у кожному експерименті зміниться [37].

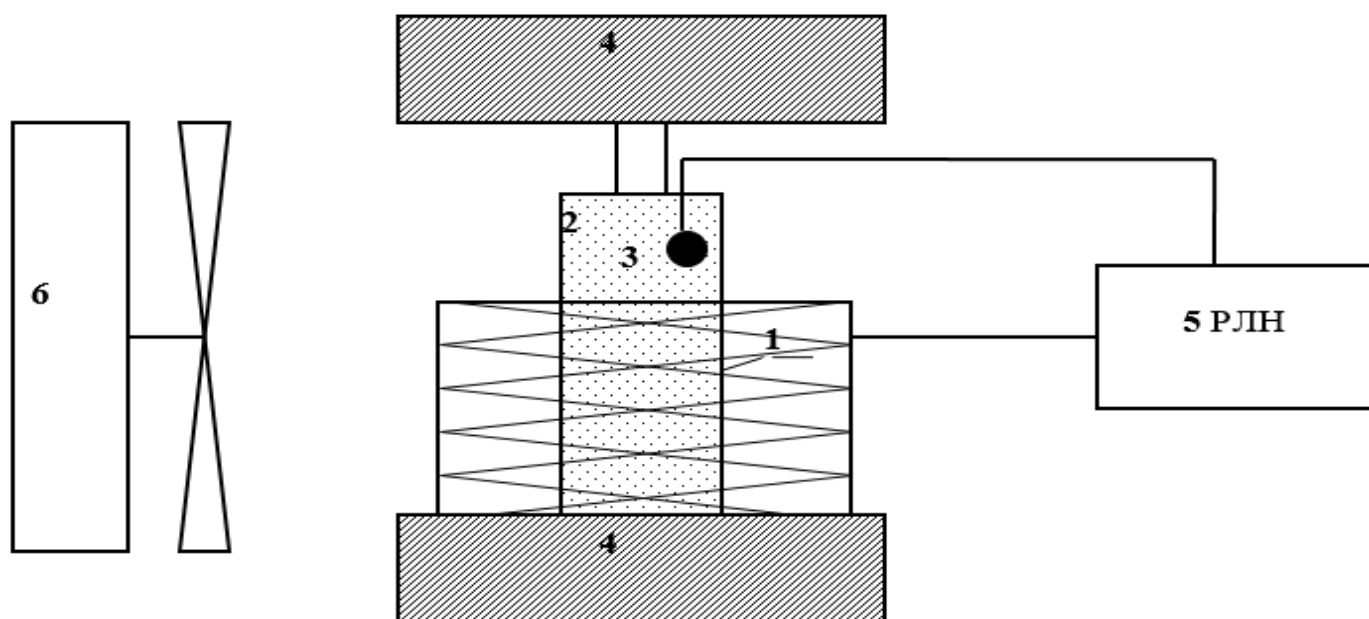


Рис. 2.3. Принципова схема установки горячего прессования композиционных материалов: 1) – нагрівач; 2) – прес-форма; 3) – термопара; 4) – гідравлічний прес; 5) – регулятор лінійного нагріву; 6) – вентилятор.

Установка включає лінійний регулятор температури. Порівняно з низькомолекулярними речовинами властивості високомолекулярних сполук значною мірою залежать від умов виробництва зразків.

Тому до точності підтримання температури кристалізації пред'являються високі вимоги, такі як висока стабільність швидкості нагрівання, що впливає на структуру зразка полімеру. Тому важливою частиною обладнання є регулятор температури.

Функціонально контролер (рис. 2.4) складається з цифрового блоку, який включає генератор нагрівання, паузи та охолодження, блок управління, лічильник, індикатор та цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП). Пристрій призначений для лінійного збільшення (зменшення) напруги та постійної паузи. Генератор і прилад управляються блоком управління. Записане в лічильнику значення ЦАП перетворює у напругу. Світлодіодний індикатор вказує поточне значення, яке випромінює пристрій.

Контролер температури складається з об'єкта управління - форми з зразком, підсилювача сигналу, термопари, суматора, логарифмічного підсилювача та тиристорного контролера, покритого зворотним контуром зв'язку.

Температура форми вимірюється термопарою з хромо-алюмінієвого сплаву, вибір обумовлений лінійною залежністю ЕРС від температури, що дуже важливо для регуляторів температури. ЕРС, спричинена температурою «холодного» переходу термопари, компенсується спеціальним пристроєм, що входить до складу підсилювача термопари.

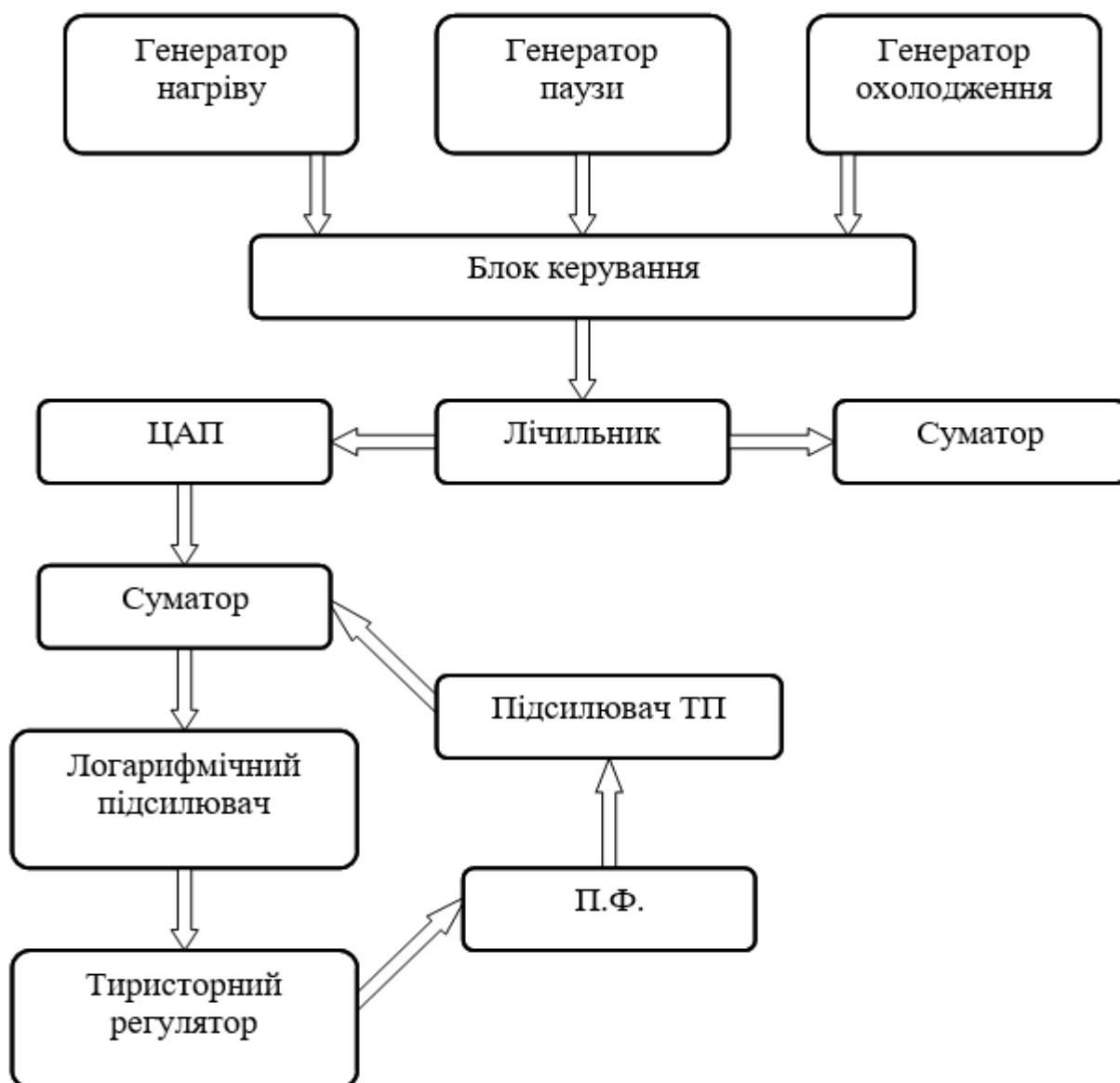


Рис.2.4. Блок схема регулятора температури

Експерименти встановили, що при використаній швидкості нагрівання різниця між температурою зразка та температурою форми не перевищує $\pm 1\text{K}$. Тому для регулювання та вимірювання температури використовується термопара. Підсилювач сигналу термопари оснащений аналоговим термометром у формі. У суматорі сигнал термопари порівнюється з напругою пристрою. Різниця сигналів посилюється логарифмічним підсилювачем і використовується для управління потужним тиристорним регулятором, вихід якого підключений до нагрівача форми.

Оскільки для вирішення цієї проблеми потрібні нижчі швидкості нагрівання та охолодження, можна уникнути використання складних регуляторів. У цьому випадку логарифмічний підсилювач може досягти точного управління. Контролер складається з тридцяти інтегральних схем серій 176 і 561.

Технічні характеристики для регулятора температури

Напруга задатчика, мВ	0,02–98
Максимальна температура, К	674
Швидкість нагріву и охолодження, К/хв	1–3
Час, хв	1–97
Потужність нагрівача, Вт	480

Контролер має два режими роботи - ручний та автоматичний. В автоматичному режимі регулятор працює відповідно до таких процедур: «нагрівання», «пауза», «охолодження». Перш ніж почати пресувати зразок, оператор встановлює параметри процесу.

Розглянемо структуру та принципи роботи обладнання для формування композиційних матеріалів з розплавів полімерів.

2.1.2. Метод, змішування компонентів у розплаві полімеру

Цей метод передбачає, що композиційні матеріали будуть готуватися з полімерних розплавів. Після попередньої підготовки компонентів композиційного матеріалу методом МА суміш завантажують у екструдер (Рис. 2.5).

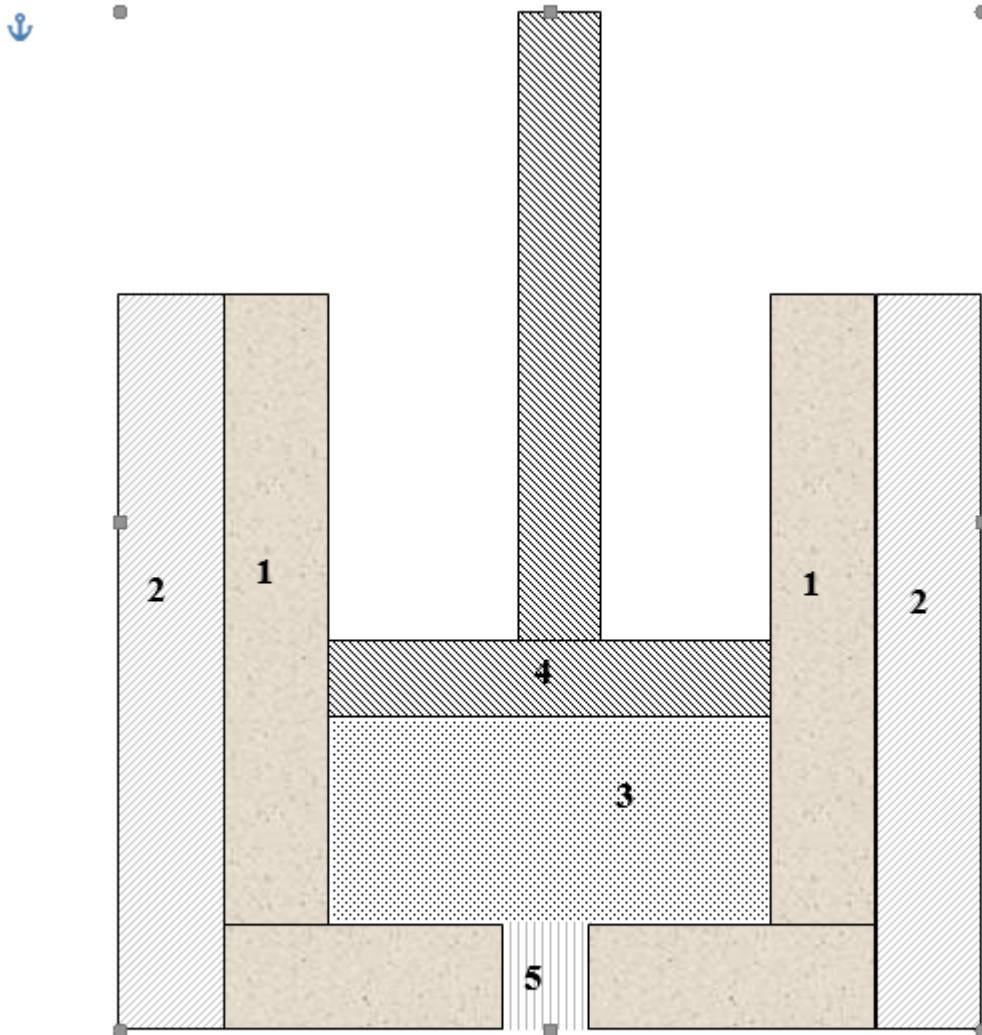


Рис. 2.5. Блок схема екструдера: 1) циліндрична основа; 2) нагрівач; 3) порошкоподібний композит; 4) поршень, який обертається; 5) отвір в основі циліндричної форми.

Насыпаться порошкоподібний (гранульований, довільної форми) полімер у форму, а потім ущільнить його гідравлічним пресом. Встановлений тиск встановлюється в прес-формі. Нагрійте форму до заданої температури (виходячи з температури плавлення полімеру, яка контролюється термопарою (залежно від полімеру, температура

плавлення перевищує температуру плавлення (скляний перехід) від 20 до 70С. Коли поршень обертається, полімерний композит Поверхня розплаву буде прилипати до поршня. Завдяки відносно високій в'язкості полімеру обертання поршня дозволяє змішувати полімерний композитний розплав. В результаті напруга зсуву змушує розплав полімеру проходити через отвір (Діаметр ~ 1 мм).

Потім, використовуючи метод гарячого пресування, можна вказати відповідну форму композиційного матеріалу.

2.2 Дослідження теплопровідних властивостей композитів

Для вимірювання теплопровідності в приладі використовується метод динамічної калориметрії (з вдосконаленою коміркою зразка), а теоретичні основи представлені в літературі [38, 39].

Основою його роботи є монотонний режим нагріву, що дозволяє експериментувати з отриманням температурної залежності досліджуваного параметра.

Блок живлення та управління забезпечують нагрівання серцевини вимірювального блоку із середньою швидкістю 0,1 К / с та забезпечують автоматичне регулювання температури. Швидкість нагрівання залежить від початкової напруги на нагрівачі та швидкості його зміни. Обидва значення суворо фіксовані. Регульоване джерело напруги - це лабораторний автотрансформатор з двигуном та редуктором. Для того щоб визначити теплопровідність в експерименті під час безперервного нагрівання при фіксованому рівні температури за допомогою приладу В7-21 (в мікрвольтах), різницю температур вимірювали на пластинах зразка n_o та калориметрі n .

Теплова схема цього методу показана на рисунку 2.6. Тестовий зразок 4, контактна пластина 3 і стержень 5 одноманітно нагріваються тепловим потоком від основи 1. Сторони стержня 5, зразок 4, пластини 2 і 3 ізолювані. Стержень 5 і контактна

пластина 3 виготовлені з міді з високою теплопровідністю, тому різниця температур між ними незначна.

Потік тепла $Q_o(\tau)$, що проходить через поперечний переріз пластини 2, частково поглинається нею, а потім пластину 3, зразок 4 і стрижень 5 нагрівають. Виберіть розмір системи таким чином, щоб потік, накопичений зразком і пластиною, був принаймні в 5-10 разів більшим, ніж потік, поглинутий стрижнем.

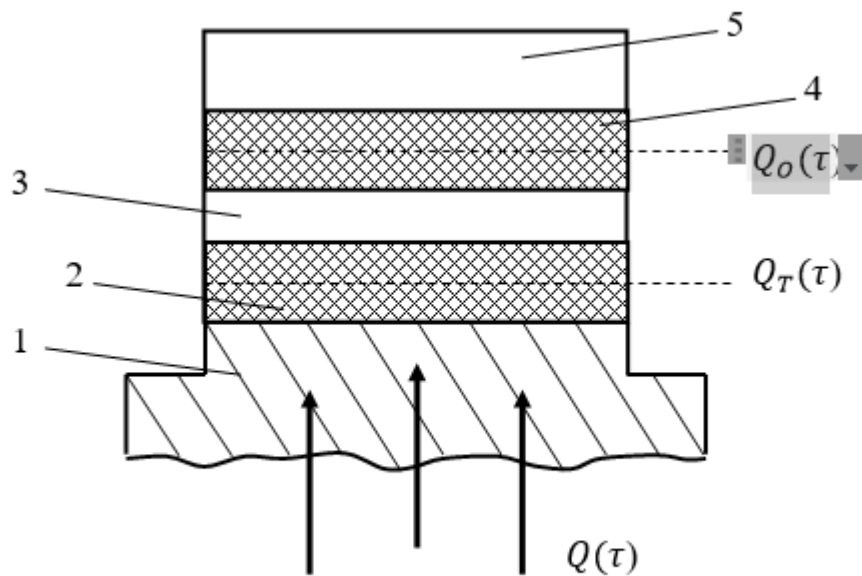


Рис.2.6. Схема комірки

У цьому випадку температурне поле зразка 4 і пластини 2 є близьким до статичного, всі частини системи нагріваються з близькою швидкістю, а для теплового потоку та будь-якого значення температури діють наступні формули:

$$Q_o(\tau) = \frac{n_o S}{P} = \left(\frac{1}{2} C_o + C_c \right) \cdot b, \quad (2.1)$$

де $Q_o(\tau)$ – тепловий потік, який проходить через зразок, Вт;

n_o – перепад температур, К;

P – тепловий опір між контактною пластиною і стрижнем, $m^2 \cdot K / Вт$;

C_o – теплоємність зразка, Дж/К;

C_c – теплоємність стержня, Дж/К;

b – швидкість нагрівання, К/с;

S – площа поперечного перерізу, м²;

$$Q_T(\tau) = K_T^* \cdot n_T = \left(\frac{1}{2} C_T + C_{II} + C_o + C_c\right) \cdot b, \quad (2.2)$$

де $Q_T(\tau)$ – тепловий потік, який проходить через переріз пластин 2, Вт;

K_T^* – коефіцієнт пропорційності, який характеризує теплову провідність пластини 3, Вт/К;

n_T – перепад температур на пластині 3, К;

C_T – теплоємність пластини 3, Дж/К;

C_{II} – теплоємність контактної пластини 2, Дж/К.

Тепловий опір між контактною пластиною і стержнем визначається за формулою:

$$P = P_o + P_K, \quad (2.3)$$

де P_o – тепловий опір, м²·К/Вт;

P_K – поправка, яка враховує тепловий опір, неідентичність і тепловий опір вмонтованих термопарів, м²·К/Вт.

Тепловий опір визначається по формулі:

$$P_o = \frac{h}{\lambda}, \quad (2.4)$$

де h – висота зразку, м;

λ – теплопровідність зразку, Вт/м·К.

З формул (2.1), (2.2), (2.3), (2.4) можна отримати робочі розрахункові формули для теплопровідності та теплового опору зразку:

$$P_o = \frac{n_o S (1 + \sigma_c)}{n_T K_T}, \quad (2.5)$$

де σ_c – поправка, що враховує теплоємність зразку;

$$\sigma_c = \frac{C_o}{2(C_o + C_c)}, \quad (2.6)$$

де C_o – теплоємність зразку, Дж/К;

де C_c – теплоємність стержня, Дж/К;

$$C_o = C_1(t) m_o, \quad (2.7)$$

де $C_1(t)$ – приблизне значення питомої теплоємності зразку Дж/кг·К,

m_o – маса зразку, кг;

$$C_c = C_M(t) m_c, \quad (2.8)$$

де $C_M(t)$ – функція питомої теплоємності міді температур, Дж/кг·К,

де m_c – маса стержня, кг.

Вплив σ_c не перевищує 5-10 відсотків і може розглядатися за табличними даними теплоємності зразку.

Теплова провідність пластини визначається наступними такими формулами:

$$K_T = K_T^* \frac{C_c}{\frac{1}{2} C_T + C_{II} + C_c}, \quad (2.9)$$

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.10)$$

Значення теплопровідності зразку варто відносити до середньої температури зразку, який визначається за формулою:

$$\bar{t} = t_c + 0,5A_t n_o, \quad (2.11)$$

де \bar{t} – середня температура зразку, °С;

t_c – температура, при якій проводиться вимір теплопровідності, °С;

A_t – чутливість термопари, К/мВ;

n_o – перепад температур на зразку, мВ.

Параметри K_T і R_K не залежать від властивостей вимірювального зразка, і є "константою" лічильника. Визначення K_T і R_K проводиться за еталонними кількостями зразків кварцового скла та міді в експерименті (калібрування). Для того, щоб визначити теплопровідність зразка, виміряного в експерименті, необхідно виміряти різницю температур між термометром n_T та зразком n_o , в мікрвольтах (мкВ).

Градування вимірювача

Градування вимірювача - це експериментальне визначення теплопровідності термометра K_T та значення поправки R_K , яке враховує контактний тепловий опір зразка, установку термопари, динамічну похибку та неповне калібрування термопари.

1. Визначення теплопровідності теплотлічильника.

При визначенні K_T було проведено серію з п'яти експериментів, в яких в якості зразка використано зразкову міру теплопровідності, виготовлену з кварцового кварцу, що плавиться. Введіть експериментальні дані у форму. Немає необхідності враховувати поправку R_K наступної формули при виконанні обчислення K_T :

$$K_T = \frac{n_{o_{KB}}}{n_{t_{KB}}} \cdot \frac{\lambda_{KB}}{h_{KB}} S_{KB} (1 + \sigma_c)_{KB}, \quad (2.12)$$

де $n_{o_{KB}}$ – перепад температур, мкВ,

де $n_{t_{KB}}$ – перепад температур на робочому шарі тепломіру, мкВ.

2. Визначення теплового опору.

При визначенні R_K проводиться серія експериментів із зразком міді (діаметром зразка 17 мм., висота – 5 мм).

Експериментальні дані записують у відповідну таблицю. Розрахунок проводять за допомогою формулою:

$$R_K = \frac{n_o}{n_t} \cdot \frac{S}{K_T} (1 + \sigma_c) - \frac{h_m}{\lambda_m}, \quad (2.13)$$

де λ_m – теплопровідність мідного зразку, Вт/(м·К),

h_m – висота мідного зразку, м.

3. Уточнення.

Проводять уточнення розрахунку K_T при урахуванні середнього значення R_K використовуючи формулою:

$$K_T = \frac{\lambda}{h} \cdot \frac{n_o}{n_t} S (1 - \sigma_k + \sigma_c), \quad (2.14)$$

S – площа перерізу зразку, м²;

де λ – коефіцієнт теплопровідності скла марки КВ, Вт/(м·к);

h – висота зразку з скла марки КВ, м.,

σ_k – поправка, яка враховує теплоємність опору R_K ;

σ_c – поправка, яка враховує теплоємність зразку марки КВ;

$$\sigma_k = P_K \frac{\lambda}{h}. \quad (2.15)$$

Середнє з значень K_T використовують при подальшій роботі

4. Розрахунки похибок визначення K_T і P_K .

Значення похибок нормовані, виходячи з величини похибки приладу у всьому діапазоні теплопровідності. Розрахунок похибки проводиться за допомогою формул:

$$\Delta(\bar{K}_T) = \frac{t_p \cdot \sigma_{K_T}}{\bar{K}_T}, \quad (2.16)$$

де $\Delta(\bar{K}_T)$ – випадкова похибка теплової провідності тепломіра,

t_p – коефіцієнт Стьюдента (для $n = 5$ $t_p = 2,78$ при імовірності $P = 0,95$);

$$\bar{\sigma}_{\bar{K}_T} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_{Ti} - \bar{K}_T)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.17)$$

де $\bar{\sigma}_{\bar{K}_T}$ – середньоквадратичне відхилення теплопровідності тепломіра, Вт/К,

n – число вимірів ($n = 5$);

$$\bar{K}_T = \frac{\sum_{n=1}^5 K_{Ti}}{5}, \quad (2.18)$$

де \bar{K}_T – середнє значення провідності, Вт/к.

Розрахунок визначення проводиться за допомогою формул:

$$\Delta(\bar{P}_K) = \frac{t_p \cdot \sigma_{P_K}}{\bar{P}_K}, \quad (2.19)$$

де $\Delta(\bar{P}_K)$ – випадкова похибка визначення тепловий опір зразка, неідентичність монтажу;

$$\bar{\sigma}_{\bar{P}_K} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_{Ki} - \bar{P}_K)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.20)$$

де $\bar{\sigma}_{\bar{P}_K}$ – середньоквадратичне відхилення на контактний тепловий опір зразку, неідентичність монтажу;

$$\bar{P}_K = \frac{\sum_{n=1}^5 P_{Ki}}{5}, \quad (2.21)$$

де \bar{P}_K – середнє значення поправки на тепловий опір зразку, неідентичність монтажу, $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$.

2.3. Висновки за розділом

1. Представлено теплофізичні методики, за допомогою яких здійснюються експериментальні дослідження полімерних мікро- і нанокомпозитів.
2. Наведено опис методів за допомогою яких одержувались полімерні композиційні матеріали, які використовувалися у роботі.
3. Представлено повний опис експериментального визначення теплопровідності з урахуванням всіх похибок.

РОЗДІЛ 3

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ВИСОКОТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ НА ЗМІШУВАННІ КОМПОНЕНТІВ У СУХОМУ ВИГЛЯДІ

3.1. Загальні відомості до вимог полімерних мікро і –наноккомпозитів

Одним з нових напрямків, створених сучасним термоелектричним обладнанням, є використання мікронів та наноккомпозитів різного призначення. Серед них виділяються полімерні композити з багатьма унікальними властивостями [41-42].

Перспективними сферами застосування полімерних мікро- та наноккомпозитів є, зокрема, виготовлення поверхонь теплообміну, які є важливою частиною різних теплових електростанцій. Застосування таких матеріалів спрямоване на підвищення довговічності та надійності таких поверхонь, зменшення їх ваги та розмірних характеристик тощо.

Як ми всі знаємо, до матеріалів, що використовуються для теплообмінних поверхонь, пред'являються багато вимог з точки зору їх теплофізичних властивостей, діапазону робочих температур та технічних характеристик. Щодо теплофізичних властивостей, тут, насамперед, мова йде про теплопровідність матеріалу. Для забезпечення низького теплового опору стінки теплообмінника величина останнього, як правило, не повинна бути менше $20 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$.

Діапазон робочих температур цих матеріалів, очевидно, визначається режимом теплової роботи теплообмінника. Для полімерних мікро- та наноккомпозитів цей діапазон відносно обмежений температурою розм'якшення. Тобто використання цих

матеріалів повинно бути зосереджене головним чином на виробництві теплообмінників, які призначені для передачі низького електричного потенціалу і робоча температура яких на поверхні не перевищує 200 ° С.

У багатьох випадках вимоги до матеріалів теплообмінних поверхонь також включають їх високу корозійну стійкість. Ці вимоги стосуються теплообмінників, які широко використовуються під впливом різних суворих умов. Крім того, до важливих характеристик теплообмінника належать його вага і розмір.

У рамках цієї роботи завданням є виготовлення полімерних мікро- та нанокompatитних матеріалів, які відповідають основним вимогам вищезазначеного теплообмінника. Виходячи з можливості розробки таких композиційних матеріалів, використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та частинок алюмінію в якості наповнювачів вважається частково кристалічним полікарбонатом. Вуглецеві нанотрубки, що використовуються у дослідженні, виготовляються методом CVD (Chemical Vapor Deposition, UK Chemical Vapor Deposition). Вміст мінеральних домішок у них ~ 0,1%. Питома площа поверхні ВНТ, яка визначається адсорбцією N₂, дорівнює 190 квадратних метрів на годину. Зовнішній діаметр ВНТ, виявлений методом низькокутового розсіювання рентгенівських променів, становить 20 нм, довжина - (1 ... 5) мкм, а товщина стінки ~ 5 нм. Виробник вуглецевої трубки-ТОВ "Спецмаш".

Шліфуючи алюмінієві тирсу в кульовій млині, утворюючи частинки розміром (0,5 ... 1) мкм, з тирси отримують частинки алюмінію, що використовуються в якості наповнювачів.

З метою розробки полімерних композиційних матеріалів для виготовлення теплообмінних поверхонь було проведено комплекс експериментальних досліджень теплофізичних властивостей шляхом зміни масової частки наповнювача з 0,2% до 10%. Зразки для дослідження готували гарячим пресуванням композиції, отриманої змішуванням компонентів у порошкоподібному стані в магнітній мішалці. Теплопровідність полімерних композитів визначається за допомогою вдосконаленого обладнання

IT-λ-400. Для того, щоб знайти теплоємність на одиницю маси композиційного матеріалу, використовували диференціальну скануючу калориметрію на приладі Perkin-Elmer DSC-2, обладнаному вдосконаленим програмним забезпеченням IFA Gmb Ulm. Визначте щільність досліджуваного матеріалу за допомогою гідростатичного зважування

3.2. Коефіцієнт теплопровідності полімерних композиційних матеріалів на основі полікарбонату для різних типів наповнювачів

На рисунку 3.1 показані типові результати експериментального дослідження теплопровідності полімерних композитів на основі полікарбонату на основі масової частки омега-наповнювачів (ВНТ та алюмінію).3.1. Це видно з малюнка. На малюнку 3.1b для обох композиційних матеріалів спостерігається тенденція до збільшення значення теплопровідності λ із збільшенням вмісту наповнювача. При певних значеннях масової частки наповнювача ω особливо варто відзначити існування різкої зміни λ . Тому для полімерних нанокомпозитів, заповнених вуглецевими нанотрубками, коли масова частка ВНТ дорівнює 0,5 і 4%, значення λ різко змінюється. Для мікрокомпозитів, заповнених алюмінієм, ця різка зміна відповідає значенням $\omega = 1,05$ та 4%.

Вміст наповнювача можна пояснити в теорії перколяції [43].

Згідно з цією теорією, при моделюванні наповнених полімерів слід приймати такі основні вимоги:

-Наповнювачі в полімерному композиті розташовані певним чином, що призводить до змін геометричної структури полімеру;

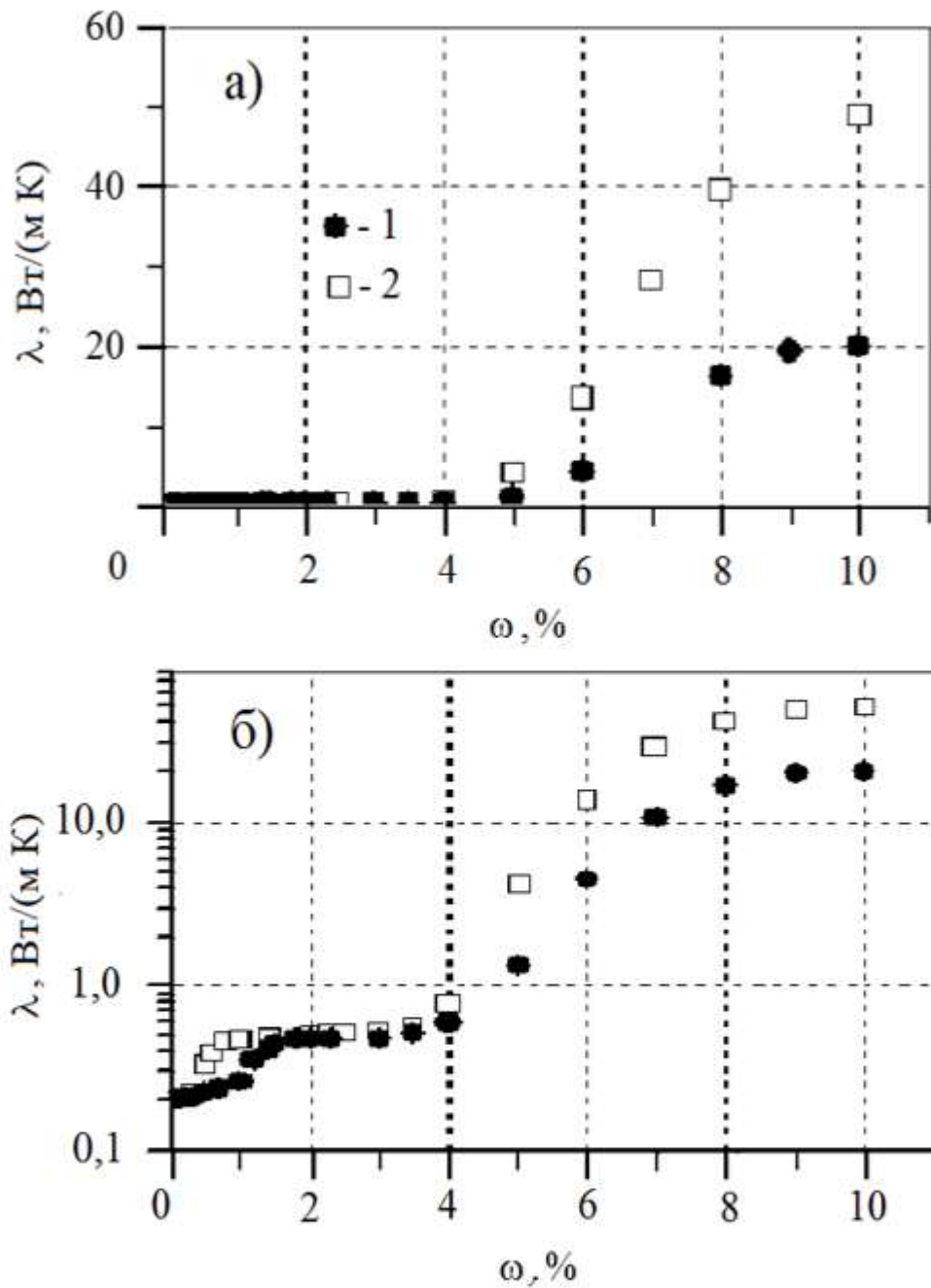


Рис. 3.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів на основі полікарбонату від наповнювача: 1 – мікрочастинки алюмінію, 2 – ВНТ; (а), (б) – лінійна і логарифмічна шкала по вісі ординат відповідно.

-Нелінійна зміна (різкий стрибок) теплопровідності полімерного композиційного матеріалу відбувається при певній критичній концентрації наповнювача (так званий поріг проникності);

- Поріг перколяції та теплопровідність композиційного матеріалу залежать від розміру та форми частинок;

-В композиті може утворюватися повністю безперервна фаза (перколяційний кластер) частинок наповнювача.

Згідно з цими правилами можна пояснити два стрибки коефіцієнта теплопровідності, виявлені на кривій $\lambda = f(\omega)$. Коли концентрація наповнювача менше першого порогу перколяції (вуглецеві нанотрубки $\omega = 0,5$, алюміній $\omega = 1,05$), частинки наповнювача відносно рівномірно розподіляються в полімерній матриці без контакту між собою (див. Рис 3.2 а). Тому в межах цього діапазону вмісту наповнювача теплопровідність композиційного матеріалу дещо зміниться. Після досягнення зазначеного першого порогу проникнення частинки наповнювача контактують між собою, утворюючи суцільні проникні скупчення (Рис. 3.2, б). І оскільки значення теплопровідності наповнювача в цьому випадку значно перевищує відповідне значення полімерної матриці, утворення таких скупчень призводить до різкого збільшення загальної теплопровідності композиційного матеріалу. Тобто кластери фільтрації виконують роль спеціального теплопровідного каналу, який відповідає за раптове збільшення вищезазначеного значення λ .

В області концентрацій наповнювача, які близькі до першого порогу перколяції, поряд із безперервними перколяційними кластерами, утворюють також агрегати частинок наповнювача (Рис. 3.2, б).

Зі збільшенням концентрації наповнювача кількість таких одиниць також збільшується, тому при досягненні другого порогу перколяції вони утворюють так звану перколяційну сітку (рис. 3.2, в).

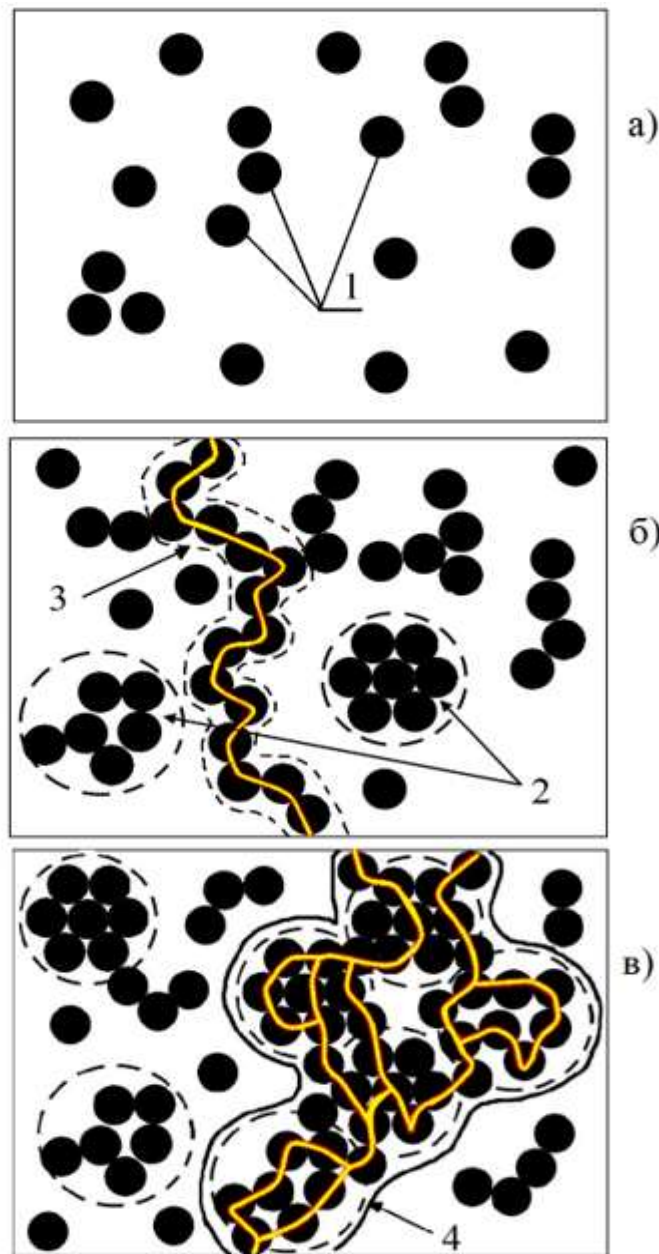


Рис. 3.2. Схема розташування в полімерній матриці частинок наповнювача при його різних концентраціях: а) нижче першого порога перколяції; б), в) поблизу першого і другого порогів перколяції відповідно; 1 - частинки наповнювача; 2 - агрегати; 3 - безперервний перколяційний кластер; 4 - безперервна перколяційна сітка.

Існування останнього призводить до різкого підвищення теплопровідності полімерних композитів. За даними, наведеними на малюнку 3.1, а. Звідси випливає, що використання вуглецевих нанотрубкових наповнювачів та алюмінієвих мікронаповнювачів може досягти теплопровідності, необхідної для виробництва теплообмінників $\lambda \approx 20 \text{ Вт / (м} \cdot \text{К)}$ з відносно низьким вмістом наповнювачів. К) Значення полімерних

композитів. Отже, у випадку наповнювача вуглецевих нанотрубок його вміст дорівнює 6,44%, а отримане значення $\lambda = 20 \text{ Вт / (мК)}$, для алюмінієвого наповнювача значення становить близько 10%.

Слід підкреслити, що відповідний полімерний композиційний матеріал повинен містити велику кількість наповнювачів без використання нано-наповнювачів та мікронаповнювачів.

3.3 Експериментальні залежності коефіцієнтів теплопровідності матеріалів від масової частки наповнювача

На рис. 3.3 та 3.4 отримані характерні результати експериментальних досліджень теплопровідності розглянутого полімерного композиційного матеріалу. Згідно з наведеними даними, композиційні матеріали з відносно високою теплопровідністю можна отримати, використовуючи вищезазначені наповнювачі. Це видно з малюнка 3.8. Значення цих коефіцієнтів полімеру, заповненого ВНТ, значно перевищують значення цих коефіцієнтів у діапазоні значень ω , що відповідають $\lambda > 1 \text{ Вт / (м} \cdot \text{К)}$ при наповненні частинками алюмінію або міді. Що стосується співвідношення величини теплопровідності композиційного матеріалу із застосуванням наповнювача частинок алюмінію або міді, то в цій області для матриці ПП та ПК, коли частинки алюмінію використовуються для заповнення полімеру, значення λ вище; для матриці ПЕ та ПММА тоді Навпаки - мідні частинки.

Результати досліджень показують, що, наприклад, для композиційних матеріалів на основі поліетилену та полікарбонату, заповнених вуглецевими нанотрубками, перший поріг проникнення дещо відрізняється (див. рис 3.3 а, криві 1 та 3).

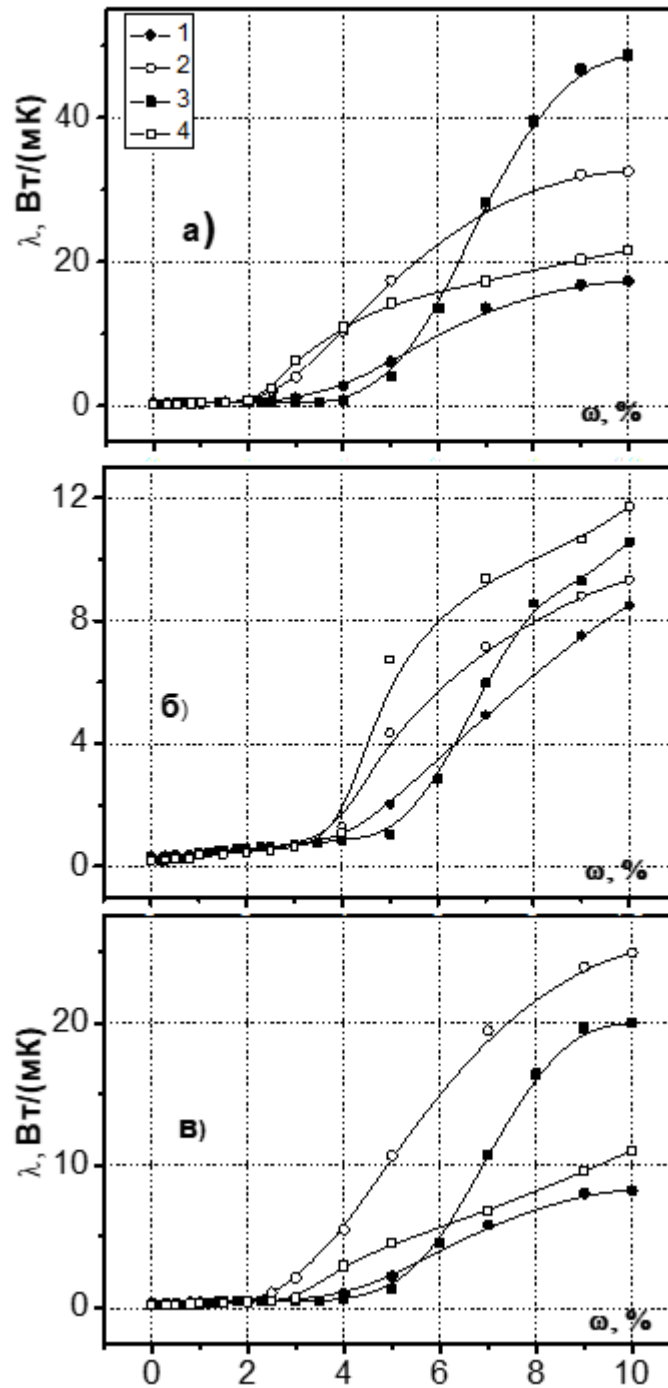


Рис 3.3 Залежність коефіцієнта теплопровідності λ полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом I, від масової частки ω наповнювача при використанні як полімерних матриць поліетилену (1), поліпропілену (2), полікарбонату (3) і поліметилметакрилату (4) для різних типів наповнювача: а) ВНТ; б) мікрочастинки міді; в) мікрочастинки алюмінію.

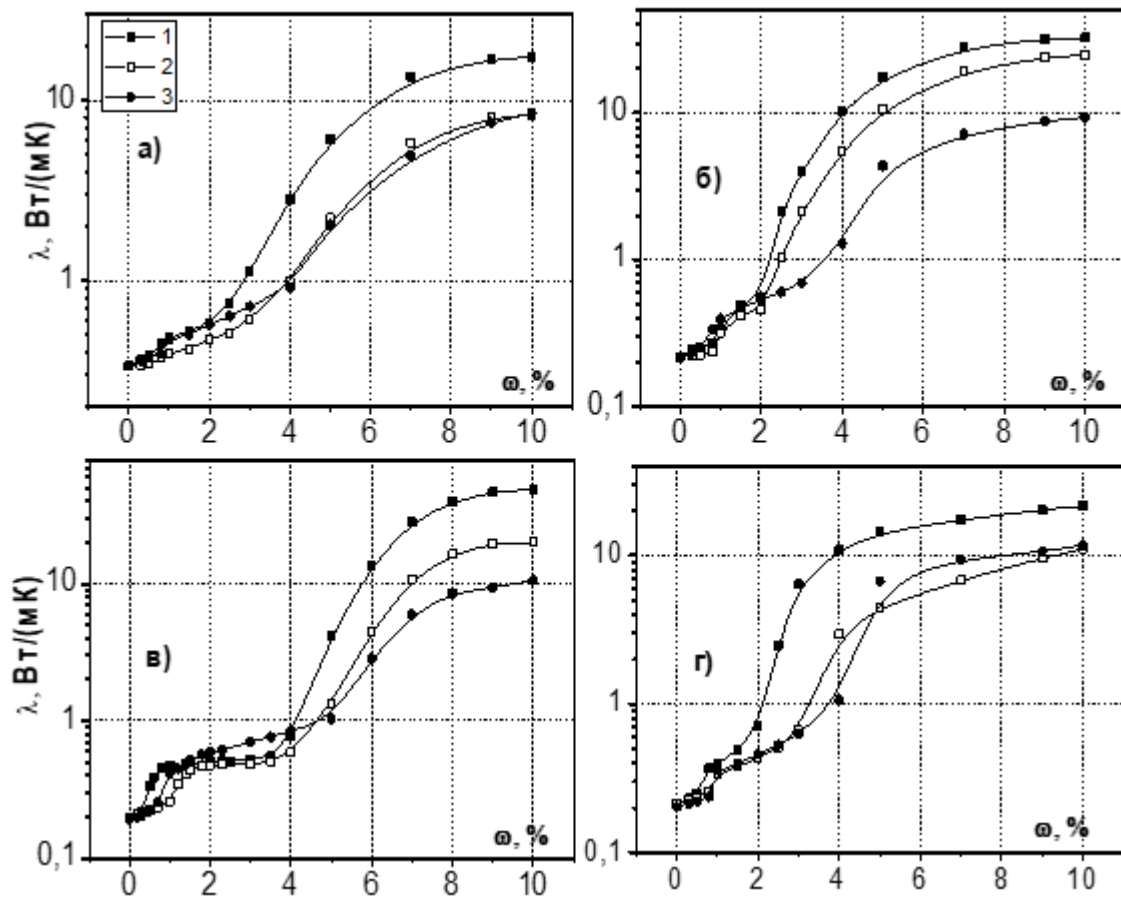


Рис 3.4 Залежність від масової частки наповнювача коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом І, при використанні як полімерних матриць поліетилену (а), поліпропілену (б), полікарбонату (в) і поліметилметакрилату (г) для різних типів наповнювача: 1 – ВНТ; 2 – мікрочастинки міді; 3 – мікрочастинки алюмінію.

При використанні в якості полімерної матриці для поліетилену та полікарбонату вона становить 0,55% та 0,30% відповідно. Що стосується другого порогу проникнення, різниця в порівнянні дуже очевидна.

Тобто для композиційних матеріалів на основі полікарбонату поріг набагато вищий і дорівнює 4,60%. Для композитів на основі поліетилену це становить лише 3,50%.

Згідно з отриманими даними (рис. 3.3, а), співвідношення лямбда-значень поліетилену та композитів на основі полікарбонату значною мірою пов'язане з порогом проникнення цих композитів. Насправді, коли масова частка наповнювача становить

2,3 < ω < 5,2%, теплопровідність композиту на основі поліетилену значно вища, ніж у композиту на основі полікарбонату. В основному це пов'язано з наступним фактом: при використанні в якості полімерної матриці поліетиленової перколяційної сітки в композиційних матеріалах масова частка наповнювача значно нижча, ніж при використанні полікарбонату, що визначає Близько цього порогу композиційних матеріалів λ різко зростає. Однак при $\omega > 5,2\%$ більша величина λ відповідає композиційним матеріалам на основі полікарбонату. У цьому випадку ця ситуація, очевидно, пов'язана з вищим другим порогом проникнення, що призводить до різкого збільшення λ в діапазоні варіацій $\omega > 4,0\%$.

Отримані дані також показують, що за розглянутих умов, коли використовуються різні наповнювачі, максимальна теплопровідність λ_{\max} композиційних матеріалів суттєво відрізняється одна від одної. Отже, при використанні ВНТ значення λ_{\max} становить 48,7 Вт / (м · К), а коли полімер заповнений частинками алюмінію або міді, значення λ_{\max} становить лише 24,9 та 11,7 Вт / (м · К), відповідно. Лямбда-максимум цих наповнювачів досягається за допомогою різних матриць, а саме ПК-ВНТ, частинок ПП-алюмінію та частинок міді ПММА(див. рис 3.3).

За даними, наведеними на рис. 3.3. Характеристика концентраційної залежності теплопровідності полімерних мікрокомпозитів та нанокомпозитів полягає в тому, що при певних значеннях масового відсотка наповнювача різко змінюється λ . Два переходи на кривій $\lambda = f(\omega)$, знайдені в експерименті, пояснюються в теорії перколяції неперервною перколяційною структурою, утвореною частинками наповнювача. Ці частинки наповнювача діють як особливий канал теплопровідності, що призводить до конкретного значення Раптово збільшуються.

На табл. 3.1 показано значення порога просочування полімерного композиційного матеріалу, що використовується в дослідженні, визначене експериментом. Видно, що для композитних матеріалів на основі ВНТ обидва ці пороги проникнення нижчі, ніж ті, що базуються на частинках міді або алюмінію. Порівняно з частинками алюмінію, другий поріг просочування також значно вищий, коли наповнювач наноситься з частинок міді.

Таблиця
3.1.

Значення порогів перколяції (%) при отриманні полімерних мікро- і нанокомпозитів за методом I, що базується на змішуванні компонентів у сухому вигляді

Наповнювач Матриця	ВНТ		Cu		Al	
	Номер порогу перколяції					
	1	2	1	2	1	2
ПЕ	0,55	3,50	0,80	4,80	0,65	4,20
ПП	0,40	2,80	0,65	4,50	0,85	3,40
ПК	0,30	4,60	0,70	5,80	1,20	5,20
ПММА	0,55	2,30	0,85	4,20	0,80	3,50

3.4. Вплив методів отримання високотеплопровідних полімерних мікро- та нанокомпозитів на їх теплопровідність властивості

Далі наводяться експериментальні результати кореляції між теплопровідністю полімерних композитів та масовою часткою наповнювачів (ВНТ або частинок алюмінію) на основі змішування компонентів у сухому вигляді та отримання цих композитів у полімерному розплаві.

Відповідно до малюнка. Застосування даних 3.5 другого методу серед цих методів робить теплопровідність полімерного композиційного матеріалу значно вищою, ніж першого способу.

Варто також зазначити, що збільшення значення лямбда-з'єднання, пов'язане із застосуванням методу II, є більш значним, ніж у мікрокомпозитів, наповнених алюмінієм, та полімерних композитів, наповнених ВНТ. Отже, коли масова частка наповнювача двох методів становить 5,0%, різниця значення λ двох методів становить 28,4

Вт / (м · К) при використанні в якості наповнювача ВНТ, а коли полімер заповнений частинками алюмінію - лише 14,7 Вт / (м · К).

Наприклад, це видно з малюнка 2. Як показано на малюнку 3.5, різниця теплопровідності полімерних композитів, отриманих різними методами, очевидно, залежить від масової частки наповнювача ω . Для двох розглянутих композиційних матеріалів ці відхилення не є значними в діапазоні варіацій ω від 0,3 до 2%. Зі збільшенням ω вони збільшуються, досягаючи максимуму при масовій частці наповнювача, що дорівнює 4%. У разі заповнення полімеру в 4,0 та 4,2 рази ВНТ та алюмінію відповідно теплопровідність композиційного матеріалу, отриманого способом II, перевищувала відповідне значення композиційного матеріалу, отриманого способом I. Крім того, оскільки масова частка наповнювача збільшується з 4% до 10%, спостерігається тенденція до зменшення різниці значень λ , що відповідає різним методам отримання композиційних матеріалів. Більше того, ця тенденція є більш вираженою для мікрокомпозитів, наповнених алюмінієм. Ці різниці зменшуються з 17,6 Вт / (м · К) при $\omega = 4\%$ до 4,1 Вт / (м · К) при $\omega = 10\%$.

Для композитів, наповнених ВНТ, падіння не дуже велике - від 31,2 Вт / (м · К) до 26,2 Вт / (м · К)

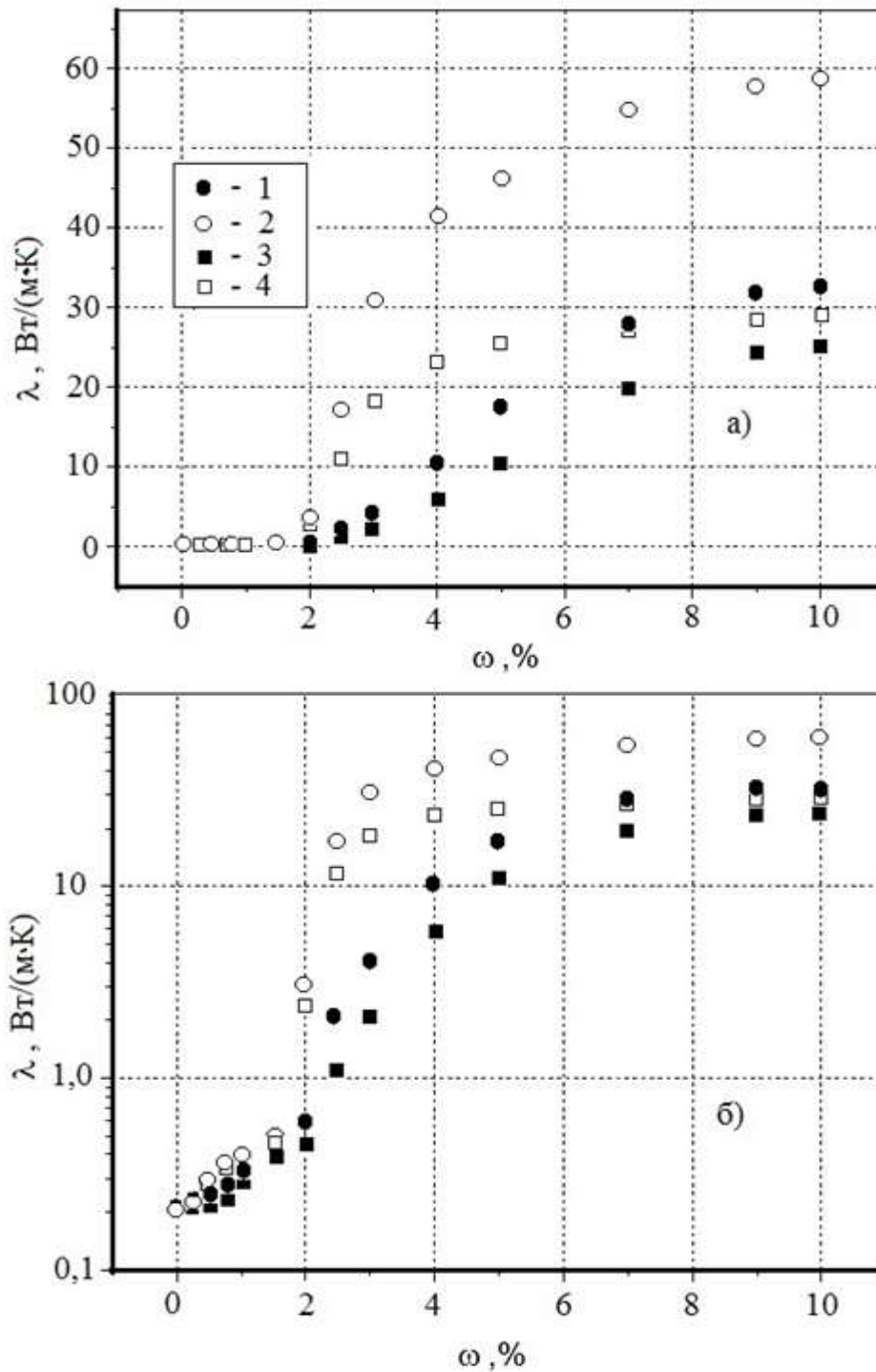


Рис. 3.5. Залежність коефіцієнту теплопровідності полімерних композитів базуючихся на основі поліпропілену, отриманих з використанням методу змішування компонентів у сухому вигляді (1, 3) і у розплаві полімеру (2, 4) при наповненні полімерної матриці мікрочастинками алюмінію (3, 4) та ВНТ (1, 2) а), б) - лінійна і логарифмічна шкала по осі ординат відповідно.

Коротко розглянемо характеристики впливу композитного методу на різку зміну величини теплопровідності при певних значеннях швидкості заповнення ω . Це

видно з малюнка. На рис 3.5, б, для двох розглянутих композиційних матеріалів теплопровідність має два стрибки на кривій $\lambda = f(\omega)$. Перший з них відповідає перколяційним кластерам, утвореним частинками наповнювача, який є теплопровідним каналом, а другий відповідає утворенню перколяційних сіток, що є середовищем з високою теплопровідністю. Щодо положення цих стрибків на кривій $\lambda = f(\omega)$, то за даними вона змінюється залежно від способу отримання композиції. У цьому випадку значення ω , яке відповідає цим стрибкам у Способі II, так званий поріг просочування, переміститься в область з меншою концентрацією наповнювача. Отже, для двох розглянутих композиційних матеріалів, коли ці композиційні матеріали отримують методами I та II, перший поріг проникнення дорівнює 0,85 та 0,45% (частинки наповнювача та алюмінію) відповідно. Другий поріг проникнення відповідає методу I з концентрацією ВНТ 2,8% та концентрацією частинок алюмінію 3,4%. При використанні способу II поріг знижується до 1,85, а при наповненні частинками полімеру ВНТ та алюмінію поріг знижується до 2,85%.

Картина впливу описаного способу отримання полімерних композитів на його теплопровідність пов'язана з наступною ситуацією. Як показують результати досліджень, використання композиційного методу II може зробити розподіл наповнювача в полімерній матриці більш рівномірним. У свою чергу, це призводить до високої ефективності утворення суцільних перколяційних кластерів та перколяційних сіток з частинок наповнювача, що призводить до збільшення теплопровідності матеріалу.

Встановлений факт, що композиційний матеріал, наповнений ВНТ, має більш високу чутливість до способу його виробництва, можна пояснити більшим впливом рівномірності розподілу наповнювача в обсязі полімеру на формування цих перколяційних структур. Насправді, враховуючи, що довжина вуглецевих нанотрубок набагато більша за їх діаметр, крім того, сила електромагнітної взаємодії між трубками значно менша, ніж між частинками алюмінію, тому вона утворює перколяційну структуру з ВНТ і збільшує її в полімерній матриці. Рівномірність розподілу еквівалентна рівномірності частинок алюмінію.

Щодо порівняльного аналізу ефективності досліджуваного методу щодо композиційного матеріалу з високою теплопровідністю, коли діапазон заповнення становить ВНТ або частинки алюмінію або міді, їх використовують для отримання поліетилену, поліпропілену, полікарбонату та поліметакрилової кислоти. Експериментальна залежність теплопровідності цих полімерних композиційних матеріалів від концентрації, отримана в цій роботі, показує, що величина теплопровідності композиційних матеріалів цих методів та поріг його проникнення залежать від $\lambda = f(\omega)$. Між властивостями та іншими властивостями можуть бути суттєві відмінності. У всьому діапазоні варіацій ω всіх досліджуваних матеріалів більша величина λ відповідає композиційному матеріалу, отриманому згідно з методом II. На малюнку. Наприклад, на рис. 3.6 наведені дані полікарбонату, заповненого частинками ВНТ та алюмінію за допомогою методів I та II.

Співвідношення теплопровідності композиційного матеріалу, отриманого різними методами, безпосередньо пов'язане з рівномірністю розподілу наповнювача в полімерній матриці. При виробництві способом II теплопровідність композиційного матеріалу вища, що обумовлено більшою рівномірністю розподілу наповнювача в розплаві полімеру. Ця підвищена однорідність призводить до більш ефективного формування перколяційної структури, яка є високопровідним каналом, про який вже згадувалося.

На рис. 3.7 показана залежність масової частки наповнювача від величини $\Delta\lambda$, що є різницею в теплопровідності матеріалів, отриманих вищезазначеними способами II та I.

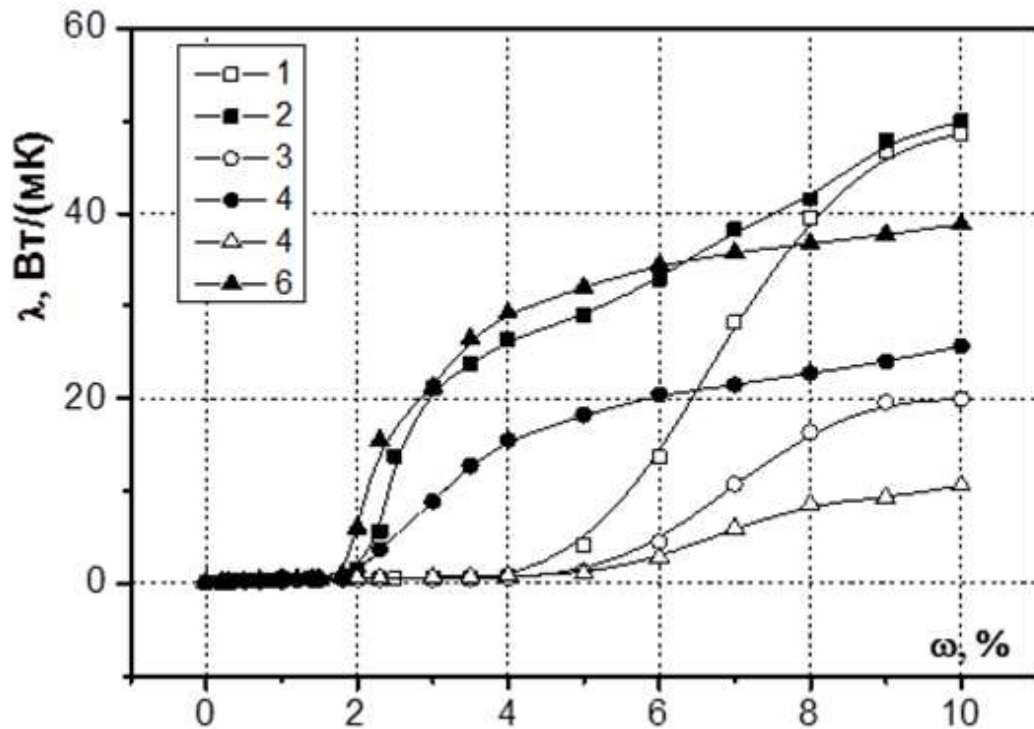


Рис.3.7. Залежність від масової частки наповнювача коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів на основі полікарбонату, отриманих з використанням методів змішування компонентів у сухому вигляді (1, 3, 5) і у розплаві полімеру (2, 4, 6) при наповненні полімерної матриці ВНТ (1, 2), мікрочастинками алюмінію (3, 4) або міді (5, 6).

Видно, що величина $\Delta\lambda$, очевидно, залежить від масової частки наповнювача. Для розглянутого композиційного матеріалу він є незначним при відносно низьких значеннях ω (менше 2%). Зі збільшенням ω значення $\Delta\lambda$ наповненого міддю поліетилену та поліпропілену монотонно збільшуються, а значення $\Delta\lambda$ поліметилметакрилату всіх розглянутих наповнювачів монотонно зростають. Для інших композиційних матеріалів для деяких з них із збільшенням ω значення λ досягає максимального значення, і тоді відносна зміна невелика (поліетилен, заповнений частинками ВНТ та алюмінію, і полікарбонат, заповнений частинками міді), Для трьох розглянутих композиційних матеріалів (поліпропілен, заповнений ВНТ), частинки алюмінію та полікарбонату, заповнені ВНТ або частинками алюмінію) із збільшенням ω , значення $\Delta\lambda$ після досягнення максимального значення різко впаде.

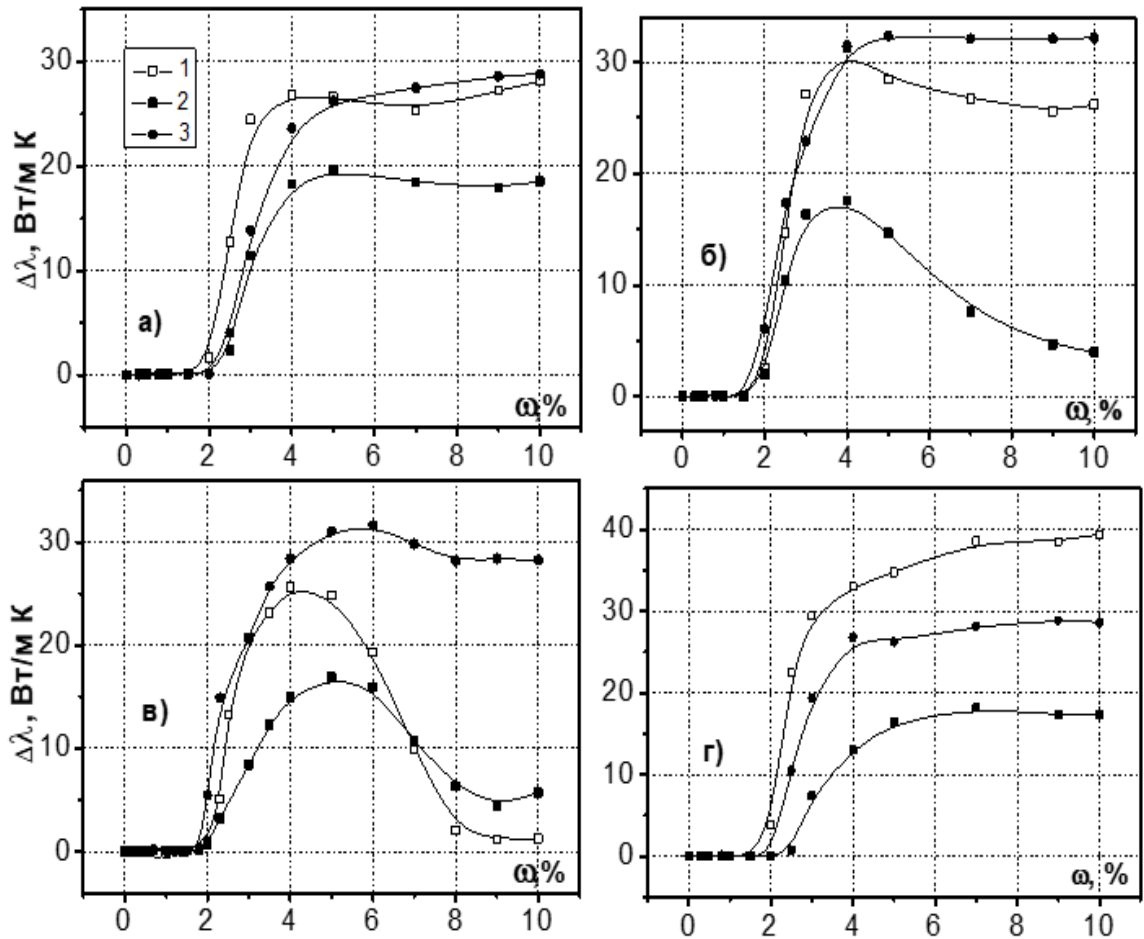


Рис. 3.8. Відмінності коефіцієнтів теплопровідності $\Delta\lambda$ композиційних матеріалів на основі поліетилену (а), поліпропілену (б), полікарбонату (в), поліметилметакрилату (г), що відповідають різним методам їх отримання, при наповненні полімерної матриці ВНТ (1), мікрочастинками алюмінію (2) або міді (3).

Варто також зазначити, що для композиційних матеріалів на основі всіх частково кристалічних полімерних матриць, в зонах із відносно високими значеннями ω , коли вони заповнені частинками міді, найбільша відхилення має теплопровідність матеріалів, отриманих різними методами. Це пов'язано з високою чутливістю наповнювача до рівномірності його розподілу в полімерній матриці.

Відповідно до отриманих даних, коли значення $\Delta\lambda$ зменшується, класифікація полімерних композитів на основі поліетилену та поліпропілену з відносно високим значенням ω у зазначеному діапазоні є наступною: Полімер заповнений частинками

міді, УНТ та частинками алюмінію. Полікарбонат зберігає однаковий рейтинг у діапазоні ω від 2 до 7%.

Порівняно з частинками алюмінію, тенденція способу отримання композиційного матеріалу мати більший вплив на теплопровідність наповненого УНТ полімеру пояснюється тим, що перколяційна структура, що утворюється завдяки відносно довгому УНТ, в більшій мірі залежить від полімеризації Рівномірність розподілу наповнювача в підкладці. Дані досліджень показують, що композиційні матеріали на основі аморфного полімер-поліметилметакрилату розташовані в порядку зменшення $\Delta\lambda$, що відрізняється від композиційних матеріалів на основі частково кристалічних полімерів. Тобто, максимальне значення $\Delta\lambda$ відповідає поліметилметакрилату, наповненому УНТ, і чим менші частинки міді, тим менші частинки алюмінію.

Таблиця 3.2

Значення порогів перколяції (%) при отриманні полімерних композитів за методом II

наповнювач матриця	ВНТ		Cu		Al	
	Номер порогу перколяції					
	1	2	1	2	1	2
ПЕ	0,40	2,00	0,40	2,20	0,55	2,20
ПП	0,30	2,10	0,55	1,70	0,45	1,80
ПК	0,20	2,40	0,40	1,80	0,50	1,90
ПММА	0,40	1,80	0,60	2,20	0,50	2,30

Результати експериментального дослідження також показують, що спосіб отримання полімерного композиційного матеріалу суттєво впливає на положення так званого порога просочування, що відповідає раптовій зміні теплопровідності. З порівняння даних, наведених у таблицях 3.1 та 3.2, видно, що при використанні методу II для всіх розглянутих композиційних матеріалів ці пороги мають нижчі значення. У цьому випадку, що стосується першого порогу перколяції (що відповідає перколяційним кластерам, утвореним частинками наповнювача), порівняно з другим порогом

перколяції, відповідальним за утворення перколяційних сіток, різниця між цими двома методами дослідження.

3.5 Висновки за розділом

1. Виконано експериментальні дослідження з розробки полімерних мікро- і нанокомпозитів які базуються на основі поліетилену, поліпропілену поліметилметакрилату та полікарбонату, наповнених ВНТ чи мікрочастинками міді або алюмінію. Продемонстрована перспективність застосування таких композитів при виготовленні теплообмінних поверхонь різного призначення, які орієнтовані на передачу теплоти низького потенціалу і експлуатацію у різних агресивних середовищах. Пропоновані композити, маючи близькі теплопровідні властивості до звичних аналогів - корозійностійких видів сталі, а також перевершують їх за такими характеристиками: ресурс відповідного обладнання, масогабаритні показники та ін.

2. Отримано експериментальна залежність коефіцієнту теплопровідності λ досліджуваних композитів від масової частки ω наповнювача ($0,3 \leq \omega \leq 10\%$). Виявлено ефект різкої зміни коефіцієнту теплопровідності матеріалів при певних значеннях вмісту наповнювача. Інтерпретація цього ефекту базується на основі теорії перколяції. При цьому стрибок λ , який відповідає відносно малій частці наповнювача, пояснюється утворенням перколяційного кластера з частинок наповнювачу, стрибок, який відповідає його більшій частці, - формуванням безперервної перколяційної сітки таких частинок. Знайдена можливість отримання мікро- і нанокомпозитів з відносно високими теплоізоляційними властивостями при досить невеликому вмісті наповнювачу (до 10%).

3. Проведено порівняльний аналіз різних методів отримання полімерних композитів щодо впливу на теплопровідні властивості даних композитів. Видно, що при використанні метода II отримані полімерні мікро- і нанокомпозити з істотно більш високими, ніж у разі методу I, значеннями коефіцієнту теплопровідності λ .

ВИСНОВКИ

Для полімерних мікро і нанокомпозитів використано експериментальні дослідження їх коефіцієнту теплопровідності у відносно широкому діапазоні зміни різних факторів. При цьому:

1. Для полімерних мікро і -нанокомпозитів отриманих різними методами встановлено, їх коефіцієнт теплопровідності і значення порогів перколяції при зміні масової частки наповнювача ω від 0 до 10%
2. Показано що значення масової частки наповнювача призводить до збільшення коефіцієнту теплопровідності у достатньо великому діапазонні.
3. Встановлено що у випадку змішуванні композитів у сухому вигляді, коефіцієнт теплопровідності набуває найбільших значень при використанні УНТ у якості наповнювача. Максимальне значення для даного методу становить 48,7 Вт / (м · К) при використанні поліпропілену з додаванням УНТ. А найменше значення коефіцієнту теплопровідності сягає 11,7 Вт / (м · К).
4. Визначено що значення коефіцієнту теплопровідності полімерних мікро і нанокомпозитів суттєво змінюється при значеннях масової частки яких вистачає для набуття порогів перколяції, яких у всіх даних випадках є рівно два.
5. Проаналізовано ефективність двох різних методів отримання полімерних мікро і нанокомпозитів.
 - а) Отримано що при використанні методу змішування композитів у розплаві, значення коефіцієнту теплопровідності є істотно більшими, ніж при використанні методу змішуванні у сухому вигляді.
 - б) Визначено що пороги перколяції отримуються, при менших значеннях масової частки наповнювача для методу змішуванні композитів у розплаві.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Majumdar A. Microscale transport phenomena. In: Rohsenow WM, Hartnett JR, Cho Y I, editors. Handbook of Heat Transfer (3rd Edition). New York: McGraw-Hill. 1998. P. 8.1-8.8.
2. Agari Y., Ueda A., Omura Y., Nagai S. Thermal diffusivity and conductivity of PMMA-PC blends. *Polymer*. 1997. Vol.38. P. 801-807.
3. T'Joen C., Park Y., Wang Q., Sommers A., Han X., Jacobi A. A review on poly-mer heat exchangers for HVAC&R applications. *Int J Refrig*. 2009. Vol. 32. P. 763-779.
4. Hu M., Yu D., Wei J. Thermal conductivity determination of small polymer sam-ples by differential scanning calorimetry. *Polymer Testing*. 2007. Vol. 26. P. 333-337.
5. Speight J.G. Lange's Handbook of Chemistry (Sixteenth Edition), Section 2: Or-ganic Chemistry, 2.20 POLYMERS. New York: McGraw-Hill. 2005. P. 2794-2797.
6. Price D.M., Jarratt M. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites. *Thermochimica Acta*. 2002. Vol. 392. P. 231-236.
7. Greig D., Hardy N.D. The thermal conductivity of semicrystalline polymers at very low temperatures. *Journal de Physique Colloques*. 1981. Vol. 42(C6). P. 69-71.
8. Yano O., Yamaoka H. Cryogenic properties of polymers. *Prog Polym Sci*. 1995. Vol. 20. P. 585-613.
9. Reese W. Thermal Properties of Polymers at Low Temperatures. *J Macromol Sci*. 1969. Vol.3. P. 1257-1295.
10. Zhong C., Yang Q., Wang W. Correlation and prediction of the thermal conduc-tivity of amorphous polymers. *Fluid Phase Equilibria*. 2001. Vol. 181. P. 195-202.
11. Dashora P., Gupta G. On the temperature dependence of the thermal conductiv-ity of linear amorphous polymers. *Polymer*. 1996. Vol. 37. P. 231-234.

12. Kline D.E. Thermal conductivity studies of polymers. *J Polym Sci.* 1961. Vol. 50. P. 441-450.
13. Pierson H.O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications.* New Jersey: Noyes Publications. 1993. p. 419.
14. Wypych G. *Handbook of Fillers: Physical Properties of Fillers and Filled Materials.* Toronto: ChemTec Publishing. 2000. p. 938.
15. Fischer J.E. Carbon nanotubes: structure and properties. *Carbon Nanomaterials.* 2006. P. 51-58.
16. Wolff S., Wang M.J. *Carbon Black Science & Technology (2nd Ed).* New York: Marcel Dekker. 1993. p. 461.
17. Kelly B.T. *Physics of Graphite.* Barking (UK): Applied Science Publishers. 1981. p. 477.
18. King J.A., Barton R.L., Hauser R.A., Keith J.M. Synergistic effects of carbon fillers in electrically and thermally conductive liquid crystal polymer based res-ins. *Polym Compos* 2008. Vol. 29. P. 421-428.
19. Causin V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. *Eur Polym J.* 2006. Vol. 42. P. 3153-3161.
20. Tu H., Ye L. Thermal conductive PS/graphite composites. *Polym Adv Technol.* 2009. Vol. 20. P. 21-27.
21. Liu Z., Guo Q., Shi J., Zhai G., Liu L.. Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake. *Carbon* 2008. Vol. 46. P. 414-421.
22. Veca M.L., Meziani M.J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., Lin Y., Fee R., Connell J.W., Sun Y. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity. *Adv Mater.* 2009. Vol. 21. P. 2088-2092.
23. Park S.H., Hong C.M., Kim S., Lee Y.J. Effect of fillers shape factor on the performance of thermally conductive polymer composites. *ANTEC 2008 Plastics - Annual Technical Conference Proceedings.* 2008. P. 39-43.

24. Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Compos Sci Technol.* 2007. Vol. 67. P. 1709-1718.
25. Chen Y., Ting J. Ultra high thermal conductivity polymer composites. *Carbon* 2002. Vol. 40. P. 359-362.
26. Wong Y.W., Lo K.L., Shin F.G. Electrical and thermal properties of composite of liquid crystalline polymer filled with carbon black. *J Appl Polym Sci.* 2001. Vol. 82. P. 1549-1555.
27. Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur Polym J.* 2002. Vol. 38. P. 1887-1897.
28. Momentive Performance Materials. Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds. *Plastics Additives & Compounding.* 2008. P. 26-31.
29. Big D.M. Thermal conductivity of heterophase polymer compositions. *Adv. Polym. Sci.* 1995. 119. P. 1-30.
30. Suhr J., Zhang W., Ajayan P.M., Koratkar N.A. Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites. *Nano Letters.* 2006. Vol. 6. P. 219-223.
31. Ishida H., Rimdusit S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. *Thermochimica Acta.* 1998. Vol. 320, № 1. 2. P. 177-186.
32. Kazurov A.V., Adamenko N.A. Study of the influence of explosive compaction on the thermal conductivity of bronze-filled polyimide composites. *Volgograd State Technical University, «Izvestia VSTU».* 2015. № 5. P. 47-50.
33. Zhang Y., Hu X., Zhao J. H., Sheng K., Cannon W. R., Wang X., Fursin L. Rheology and Thermal Conductivity of Diamond Powder-Filled Liquid Epoxy Encapsulants for Electronic Packaging. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies.* 2009. Vol. 32, №4. P. 716-723.

34. Zhou W., Yu D. Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 118, №6. P. 3156-3166.
35. Zhou W., Zuo J., Ren W. Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2012. Vol. 43, № 4. P. 658-664.
36. Nunes M. A.B.S., Galvão L. S., Ferreira Th. P.M., Luiz E. J.F.T. , Bastos Yu. L.M., Santos A. S. F. Reprocessability of high impact polystyrene/clay nano-composites in extrusion. *Polymer Degradation and Stability.* 2016. Vol. 125. P. 87-96.
37. Herrera N., Mathew A. P., Oksman K.. Plasticized polylactic acid/cellulose nano-composites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. *Composites Science and Technology.* 2015. Vol. 106. P. 149-155.
38. Colonna S. , Monticelli O., Gomez J., Saracco G., Fina A. Morphology and prop-erties evolution upon ring-opening polymerization during extrusion of cyclic bu-tylene terephthalate and graphene-related-materials into thermally conductive nanocomposites. *European Polymer Journal.* 2017. Vol. 89. P. 57-66.
39. Noll A., Burkhart T. Morphological characterization and modelling of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(p-phenylene sulfide) nano-composites obtained by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology.* 2011. Vol. 71, №4. P. 499-505.
40. Lee S., Yoo J., Lee J. W. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nano-composites in high shear condition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2015. Vol. 31. P. 317-322.
41. Видин Ю.В. Инженерные методы расчетов процессов теплопереноса. – Красноярск: Красноярский политех. Институт, 1974. 144 с.
42. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем *Журн. Техн. Физ.* 951. 21, № 6. С. 667-685.