

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З РІЗНИМИ ТИПАМИ НАПОВНЮВАЧІВ

Представлені результати експериментальних і розрахункових досліджень теплопровідності поліметилметакрилату та композитів, які містять аеросил, вуглецеві нанотрубки, оксид заліза та дисперсні частинки алюмінію. Встановлено, що у досліджуваних системах спостерігається типовий перколяційний перехід. Показано, що за допомогою моделі МакЛахлана можна точно прогнозувати значення коефіцієнта теплопровідності для полімерних композитів

Ключові слова: коефіцієнт теплопровідності, перколяційна поведінка, полімерні композити, неорганічні наповнювачі, теоретичні моделі

Представлены результаты экспериментальных и расчетных исследований теплопроводности полиметилметакрилата и композитов, которые содержат аэросил, углеродные нанотрубки, оксид железа и дисперсные частицы алюминия. Установлено, что в исследуемых системах наблюдается типичный перколяционный переход. Показано, что с помощью модели МакЛахлана можно точно прогнозировать значение коэффициента теплопроводности для полимерных композитов

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, перколяционное поведение, полимерные композиты, неорганические наполнители, теоретические модели

Р. В. Дінжос

Кандидат фізико-математичних наук, доцент*

E-mail: dinzhos@mail.ru

Е. А. Лисенков

Кандидат фізико-математичних наук*

E-mail: ealisenkov@mail.ru

Н. М. Фіалко

Заслужений діяч науки та техніки, чл.-кор. НАНУ,
доктор технічних наук, професор, зав. відділом

Відділ малої енергетики

Інститут технічної теплофізики НАН України

вул. Желябова, 2-а, м. Київ, Україна, 03680

E-mail: nmfialko@ukr.net

*Кафедра фізики

Миколаївський національний університет
ім. В. О. Сухомлинського

вул. Нікольська, 24, м. Миколаїв, Україна, 54030

1. Вступ

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ), де у якості наповнювача використовується технічний вуглець (сажа), мають широке застосування у окремих галузях теплоенергетичного комплексу. Основні переваги таких ПКМ – мала вага, стійкість до корозії, легкість обробки, дешевий наповнювач тощо. Виходячи з потреб виробництва, значний інтерес представляє отримання ПКМ, з одного боку, з невеликою теплопровідністю порівняно з чистою полімерною матрицею, а з іншого боку, з покращеними функціональними характеристиками, які забезпечуються зменшенням розміру, а отже, і зменшенням вмісту наповнювача.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомо, що для більшості ПКМ, в області концентрацій до критичної, майже не відбувається збільшення теплопровідності ($\lambda \approx \text{const}$), що є визначним при отриманні виробів теплоенергетичного комплексу [1]. Однак для удосконалення технології створення ПКМ з покращеними властивостями необхідно розуміння фізичних механізмів теплопереносу в даних системах.

У роботі [2] показано, теплопровідність композиційних полімерних матеріалів, де в якості наповнювача використані графіт, сажа (технічний вуглець), вуглецеві волокна, значною мірою залежить від теплопровідних властивостей наповнювача та рівномірності розподілу наповнювача в середині полімерної матриці. У роботі [3] представлений детальний аналіз композиційних матеріалів, де у полімерній матриці як наповнювачі були використані керамічні або металеві частинки, було показано, що теплопровідність композитів значно залежить від геометрії наповнювача. Робота [4] присвячена вивченню властивостей композиційних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок. Важливо також відзначити, що у зазначених роботах стрибкоподібне зростання теплопровідності при певному критичному вмісті провідного наповнювача відбувається менш ніж на порядок (для електропровідності величина стрибка складає декілька порядків). Це пов'язано з відсутністю прямого контакту частинок наповнювача, який є визначальним для механізму теплопереносу. Також нерозв'язною залишається проблема створення композиційних матеріалів з наперед заданими властивостями. Використання математичного моделювання дає можливість вдосконалювати методи виготовлення композиційних матеріалів та регулювати властивості в широкому діапазоні. Аналізуючи

області використання ПКМ, можна зазначити, що перспективним є створення теплоізоляційних матеріалів з покращеним спектром механічних, бар'єрних властивостей, які можуть бути використані при отриманні виробів теплоенергетичного комплексу.

3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи – встановлення природи впливу наповнювача різної геометрії та розмірів, на теплопровідність ПКМ та теоретичний аналіз механізмів теплопровідності полімерних композитів.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

- провести експериментальне дослідження теплопровідності отриманих композитів;
- провести теоретичний аналіз в рамках існуючих моделей.

4. Матеріали та методи досліджень

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті по визначенню теплопровідності

Для дослідження особливостей теплопровідності композитів використовували модельні системи на основі поліметилметакрилату, наповненого частинками різної природи та розміру.

Полімерна матриця. Як основу для створення полімерних композитних матеріалів було обрано поліметилметакрилат (ПММА) виробництва компанії Chi Mei Асугех (Тайвань) (тип SM-205, індекс течії розплаву ІТР=1,8 г/10 хв).

Наповнювачі. Як наповнювачі для композитів використовували нанорозмірний діоксид кремнію SiO₂, вуглецеві нанотрубки, дисперсні частинки Al та оксид заліза Fe₂O₃, наночастинки пірогенного аеросилу SiO₂ (Aerosil 1380, Degussa Co., Німеччина), вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (виробник ВАТ «Спецмаш» (Україна), виготовлені методом CVD [5] (зовнішній діаметр ВНТ становить 20 нм, довжина (1±5) мкм, товщина стінок ~5 нм), дисперсні частинки алюмінію (ДЧАІ) (алюмінієвий порошок) виробництва компанії ООО „Ферротрейд” (Україна) (середній лінійний розмір частинок складає 1 мкм), порошок оксиду заліза (ІІ) (Fe₂O₃) (Iron oxide powder) виробництва компанії ООО „Передовые порошковые технологии” (Росія).

Приготування композитів. Для приготування чотирьох серій полімерних композитів з різним типом наповнювачів вихідні компоненти у порошокподібному стані змішували за кімнатної температури протягом однієї години магнітним змішувачем. Для дослідження теплопровідності зразки формувалися методом гарячого пресування за температури, на 20 °С вищої за температуру склування ПММА.

4. 2. Методика визначення показників властивостей зразків

Теплопровідність досліджуваних зразків вимірювали методом динамічної калориметрії, використовуючи прилад ІТ-λ-400 (вимірювач теплопровідності), з удосконаленою коміркою [6]. Вимірювач калібрува-

ли за допомогою вимірювання теплопровідності еталонних зразків кварцу та міді. Вимірювання проводились у режимі монотонного нагріву. Теплопровідність досліджуваних зразків розраховували за формулою $\lambda = h/R_s$, де λ – теплопровідність; h – товщина зразка; R_s – тепловий опір.

Для підвищення точності вимірювання теплопровідності кожного зразка вимірювали три рази з подальшим усередненням результатів. Похибка вимірювання складала 4–5 %.

5. Результати досліджень коефіцієнту теплопровідності композиційних матеріалів

Характерні результати експериментальних досліджень поведінки коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів на основі поліметилметакрилату в залежності від масової частки наповнювачів (ВНТ, ДЧАІ, Fe₂O₃ та SiO₂) представлені на рис. 1.

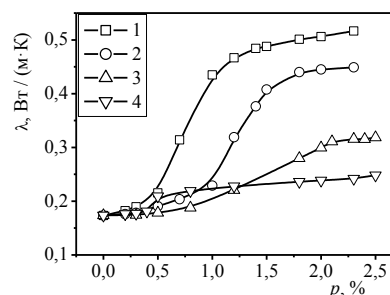


Рис. 1. Залежність коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів на основі поліметилметакрилату від відсоткового вмісту наповнювача: 1 – ВНТ; 2 – ДЧАІ; 3 – Fe₂O₃; 4 – SiO₂

Як видно з рис. 1, у випадку всіх досліджуваних композитів спостерігається тенденція до зростання величини коефіцієнта теплопровідності зі зростанням вмісту наповнювачів. При цьому особливо привертає увагу наявність ефектів різкої зміни при певних значеннях частки наповнювачів. Стрибокподібна зміна теплопровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4–1,2 %. При вмісті 1,5 % наповнювача теплопровідність системи ПММА-ВНТ майже у три рази вища за теплопровідність до порогу перколяції.

6. Обговорення результатів

6. 1. Модель Кіркпатріка

Перколяційна модель Кірк-патріка описує неупорядковані системи наповнених полімерних композитів з випадковою геометричною структурою [7]. В основу перколяційної моделі для наповнених полімерів були покладені наступні припущення: наповнювачі у полімерному композиті розподіляються таким чином, що приводять до зміни геометричної структури полімеру; нелінійна зміна теплопровідності полімерних композитів (різкий стрибок) відбувається при певній критичній концентрації наповнювача, яка називається порогом перколяції; поріг перколяції і теплопровідність композитів пов'язані з розміром і формою частинок; у компо-

зити може утворюватися повністю неперервна фаза із частинок наповнювача (перколяційний кластер).

Згідно з теорією перколяції, яка розглядає випадковий розподіл теплопровідного компонента у непровідному середовищі, залежність коефіцієнта теплопровідності нанокompозиту (λ) від вмісту наповнювача можна описати, використовуючи наступні рівняння [8]:

$$\lambda_c = \begin{cases} \lambda_m (p - p_c)^k & \text{при } p > p_c, \\ \lambda_f (p_c - p)^{-q} & \text{при } p < p_c, \end{cases} \quad (1)$$

де p – вміст теплопровідного наповнювача, p_c – критична концентрація частинок наповнювача (порог перколяції), k і q – критичні індекси теплопровідності.

6. 2. Модель МакЛахлана

За допомогою теорії ефективного середовища, яка описана вище, можна описати теплопровідність систем для всієї області концентрацій наповнювача, але вона не враховує імовірнісні ефекти, такі як, наприклад, утворення перколяційної мікроструктури. Перколяційні моделі з високою точністю описують зміну теплопровідності лише в околі перколяційного переходу. Подальші спроби в моделюванні теплопровідності нанокompозитів, направлені на об'єднання обох цих підходів.

Для більш повного і коректного опису перколяційного переходу у нанонаповнених полімерних системах використовують рівняння МакЛахлана [9]:

$$(1-p) \frac{\lambda_m^{1/q} - \lambda_c^{1/q}}{\lambda_m^{1/q} + A\lambda_c^{1/q}} + p \frac{\lambda_f^{1/k} - \lambda_c^{1/k}}{\lambda_f^{1/k} + A\lambda_c^{1/k}} = 0. \quad (2)$$

Це рівняння є феноменологічним співвідношенням між λ_f , λ_m та λ_c , які є теплопровідностями нанонаповнювача, полімерної матриці та нанокompозиту відповідно. Слід відмітити, що у рівнянні (2) можуть входити як комплексні величини λ_c , λ_f та λ_m , так і їх дійсні частини. Значення об'ємної частки p лежить в межах від 0 до 1, при $p=0$ середовище є непровідним ($\lambda_c = \lambda_m$), а при $p=1$ середовище стає провідним ($\lambda_c = \lambda_f$). Критична об'ємна частка p_c , або поріг перколяції, характеризує перехід від непровідного у провідний стан і визначає коефіцієнт $A=(1-p_c)/p_c$. При $s=t=1$ дане рівняння перетворюється у рівняння Бругемана для симетричного середовища. Рівняння (2) має два розв'язки:

$$|\lambda_f| \rightarrow \infty: \lambda_c = \lambda_m \left(\frac{p_c}{p_c - p} \right)^q, p < p_c, \quad (3)$$

$$|\lambda_m| \rightarrow 0: \lambda_c = \lambda_f \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^k, p < p_c, \quad (4)$$

де q і k – критичні індекси. Рівняння (3) та (4) є зведеними перколяційними рівняннями.

З аналізу функції (2) (рис. 3) видно, що зі збільшенням критичного індексу k теплопровідність системи зменшується, зменшення ж критичного індексу q приводить до зниження теплопровідності системи. Проаналізувавши функцію (3), можна сказати, що зміна значення критичного індексу k приводить до зміни максимальної теплопровідності полімерного композиту. Значення порогу перколяції також впливає на максимальну теплопровідність системи, зі збільшенням p_c максимальна теплопровідність знижується.

6. 3. Результати моделювання

Застосовуючи теоретичні моделі Кіркпатріка та МакЛахлана (рівняння (1)–(2)) для опису експериментальних даних концентраційної залежності теплопровідності (рис. 2, а, б) визначили значення порогу перколяції p_c та критичних індексів k та q , які характеризують структурну організацію нанонаповнювача в композиті та залежать від його розміру та форми. Результати апроксимації представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри моделювання теплопровідності полімерних композитів

Моделі Системи	Модель Кіркпатріка				Модель МакЛахлана			
	p_c , %	k	q	χ	p_c , %	k	q	χ
ПММА/ВНТ	0,71	0,037	0,180	0,00004	0,69	0,042	0,186	0,000006
ПММА/ Al_2O_3	1,21	0,051	0,104	0,00011	1,16	0,052	0,109	0,00008
ПММА/ Fe_2O_3	1,53	0,046	0,042	0,00002	1,49	0,051	0,049	0,00001
ПММА/ SiO_2	0,49	0,027	0,042	0,0002	0,48	0,029	0,049	0,00009

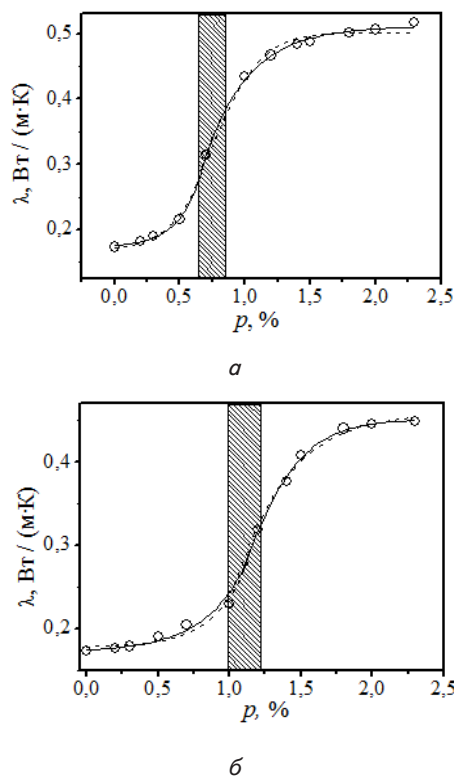


Рис. 2. Експериментальні залежності теплопровідності від вмісту наповнювача для композитів на основі ПММА, наповнених: а – ВНТ; б – Al_2O_3 , промодельовані з використанням моделі (2), (3), (4) та (5). Штрихованою областю позначено область перколяційного переходу. Суцільна лінія – модель МакЛахлана, пунктирна лінія – модель Кіркпатріка

Значення порогу перколяції (p_c) для систем на основі ПММА лежить в межах від 0,5 до 1,5 %. Значення порогу перколяції виявилось меншим, ніж для більшості

систем полімер-ВНТ. Так, для системи ПВДФ-ВНТ p_c становив 3 % [10], а для системи етиленовий терполімер-ВНТ p_c становив 2,2 % [11], проте був співрозмірним із даними для системи ПЕ-ВНТ, де поріг перколяції становив 0,72 % [6]. Такі розбіжності пояснюються різними методами приготування полімерних нанокмпозитів, розмірами та типом нанотрубок та свідчать про різні процесу їх агрегації. При вмісті, меншому за 0,5 %, частинки наповнювача перебувають у формі агломератів (кластерів), які не з'єднуються між собою. При перколяційній концентрації (0,5–1,5 %) агломерати частинок починають контактувати між собою, утворюючи „неперервний” перколяційний кластер, при цьому теплопровідність системи починає різко зростати. При концентраціях, більших за p_c , кластери частинок наповнювачів починають рости, утворюючи все більше теплопровідних каналів (перколяційну сітку), тому теплопровідність системи продовжує повільно зростати.

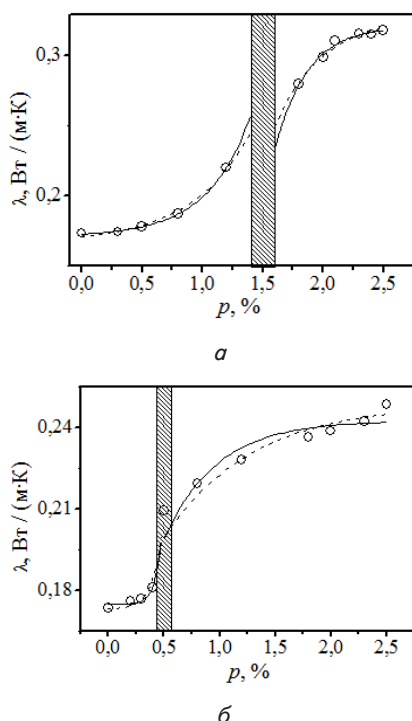


Рис. 3. Експериментальні залежності теплопровідності від вмісту наповнювача для композитів на основі ПММА, наповнених: а – Fe₂O₃, б – SiO₂, промодельовані з використанням моделі (2), (3), (4) та (5). Штрихованою областю позначено область перколяційного переходу. Суцільна лінія – модель МакЛахлана, пінктирна лінія – модель Кіркпатріка

Згідно з даними табл. 1, модель МакЛахлана краще описує експериментальні дані, ніж модель Кіркпатріка, про що свідчать низькі значення показника дисперсії χ . Отже, за допомогою моделі МакЛахлана можна з досить високою точністю прогнозувати значення коефіцієнта теплопровідності для полімерних композитних матеріалів.

7. Висновки

1. У результаті проведеної роботи вивчено впливу наповнювача різної геометрії та розмірів на теплопровід-

ність полімерних композиційних матеріалів. Показано, що стрибкоподібна зміна теплопровідності спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4–1,2 % і пов'язана з явищем перколяції. Встановлено, що значення порогу перколяції для систем на основі поліметилметакрилату лежать в межах від 0,5 до 1,5 %.

2. Проведений теоретичний аналіз механізмів теплопровідності систем на основі поліметилметакрилату. Аналіз теоретичних моделей показав, що модель МакЛахлана краще описує експериментальні дані, ніж модель Кіркпатріка, та за її допомогою можна з досить високою точністю спрогнозувати значення коефіцієнта теплопровідності для полімерних композитних матеріалів.

Література

- Han, Z. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review [Text] / Z. Han, A. Fina // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 36. – P. 914–944. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004
- Pierson, H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties. Processing and applications [Text] / H. O. Pierson. – New Jersey : Noyes Publications, 1993. – 324 p.
- Wypych, G. Handbook of fillers: physical properties of fillers and filled materials. [Text] / G. Wypych. – Toronto : ChemTec Publishing, 2000. – 294 p.
- Fischer, J. E. Carbon nanotubes: structure and properties. Carbon nanomaterials. Chapter 4 [Text] / J. E. Fischer. – New York : Taylor and Francis Group, 2006. – P. 51–58. doi: 10.1201/9781420004014.ch4
- Melezhyk, A. V. Synthesis of fine carbon nanotubes co-deposited at metallic oxide catalysts [Text] / A. V. Melezhyk, Yu. I. Sementsov, V. V. Yanchenko // Applied Chemistry. – 2005. – Vol. 78. – P. 938–943.
- Dinzhos, R. V. Analysis of the Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites Filled with Carbon Nanotubes and Carbon Black [Text] / R. V. Dinzhos, N. M. Fialko, E. A. Lysenkov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, № 1. – P. 01015-1–01015-6.
- Kirkpatrick, S. Percolation and conduction [Text] / S. Kirkpatrick // Reviews of Modern Physics. – 1973. – Vol. 45, № 4. – P. 574–588. doi: 10.1103/revmodphys.45.574
- Stauffer, D. Introduction to percolation theory [Text] / D. Stauffer, A. Aharony. – London: Taylor and Francis, 1994. – 318 p.
- The correct modelling of the second order terms of the complex AC conductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation [Text] / D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, J. Wu. // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 338, Issue 1–4. – P. 256–260. doi: 10.1016/j.physb.2003.08.002
- Morphology and physical properties of binary blend based on PVDF and multi-walled carbon nanotube [Text] / Y. W. Nam, W. N. Kim, Y. H. Cho, D. W. Chae, G. H. Kim, S. P. Hong, S. S. Hwang, S. M. Hong // Macromolecular Symposia. – 2007. – Vol. 249–250, Issue 1. – P. 478–484. doi: 10.1002/masy.200750423
- Evidence of percolation related power law behavior in the thermal conductivity of nanotube/polymer composites [Text] / B.-W. Kim, S.-H. Park, R. S. Kapadia, P. R. Bandaru // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102, Issue 24. – P. 243105-1–243105-4. doi: 10.1063/1.4811497