

## Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію

Р.В. Дінжос<sup>1,\*</sup>, Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, Н.М. Фіалко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського,  
вул. Нікольська, 24, 54030 Миколаїв, Україна*

<sup>2</sup> *Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Желябова, 2-а, 03680 Київ, Україна*

(Одержано 07.03.2015; опубліковано online 20.10.2015)

Представлені результати експериментальних досліджень та теоретичного аналізу теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію. Виявлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку. Встановлено, що для композитів, наповнених частинками алюмінію, спостерігається ефект подвійної перколяції. Запропоновано комбіновану перколяційну модель, яка з великою точністю описує концентраційну поведінку теплопровідності та враховує два перколяційні переходи.

**Ключові слова:** Полімерний композит, Перколяційна поведінка, Теплопровідність, Частинок алюмінію, Термопластичні полімери

PACS numbers: 61.46.Fg, 63.22. – m

### 1. ВСТУП

Полімерні матеріали протягом тривалого часу використовувалися як теплоізолятори через їх низьку теплопровідність. Модифікуючи полімерну матрицю різними наповнювачами (за природою, геометрією, розмірами), можна отримувати матеріали з кардинально різними властивостями [1-3]. Підвищений інтерес до таких матеріалів пов'язаний з можливістю створювати нові композиційні полімерні матеріали з покращеними корозійними властивостями і відносно високою теплопровідністю. На сьогодні більшість виробів теплоенергетичного комплексу створюються на основі металів або їх сплавів. Основною вимогою, яка висувається до виробів є висока теплопровідність. Альтернатива використанню металів – використання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), що містять частинки металів з високим коефіцієнтом теплопровідності (алюміній, мідь, оксиди металів тощо). Це дозволяє при певних концентраціях наповнювача отримувати матеріали з показниками теплопровідності, які співрозмірні з коефіцієнтами теплопровідності металів.

Великий інтерес для виробництва теплопровідних елементів, представляють саме метали і оксиди металів, оскільки вони різко збільшують електричні, механічні і теплофізичні властивості полімерних матриць при невеликому наповненні [4-8]. У роботі [9] було показано, що теплопровідність композиційних матеріалів, при однаковому вмісті міді, була більша у того композиційного матеріалу, де розміри частинок міді менші. Також аналіз проведених досліджень в області виготовлення неорганічних наночастинок, таких як діоксид кремнію та оксид алюмінію, показав, що їх можна використовувати як наповнювачі для покращення пластичності та ударної в'язкості полімерів [10]. Оскільки металеві наповнювачі, наприклад срібло, мідь, володіють одночасно високою

електро- і теплопровідністю, то діелектричні та теплоізоляційні полімерні матриці значно змінюють властивості завдяки введенню невеликої кількості цих частинок [11-13]. Як показано в численних роботах [14-16], від методу введення частинок у полімерну матрицю, розмірів частинок, геометрії частинок, рівномірності розподілу частинок залежить як величина електропровідності, так і теплопровідності при однаковому масовому вмісті металевих частинок. Слід зазначити, що у представлених роботах розглядаються або ефекти зростання теплопровідності при низькому наповненні (до 1%) композитів (частинки менше 100 нм), або ефекти зростання теплопровідності при значному наповненні (20-60 %) композитів (частинки більше 100 нм).

Більшість експериментальних даних теплопровідності композитних матеріалів аналізують у рамках різних теоретичних моделей, проте дані моделі не можуть описати теплопровідність систем у всьому концентраційному діапазоні наповнень [17, 18].

Метою даної роботи є дослідження впливу наповнювача на теплопровідність ПКМ на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію у широкому інтервалі концентрацій та розробка узагальненої теоретичної моделі для аналізу цих результатів.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1 Характеристика матеріалів дослідження

Для встановлення впливу наповнювача на особливості теплопровідності полімерних композитних матеріалів використовували системи на основі термопластичних полімерних матриць, які найчастіше застосовуються у промисловості, та дисперсних частинок алюмінію.

Як полімерну матрицю для дослідження використовували промисловий поліетилен (ПЕ),

\* [dinzhos@mail.ru](mailto:dinzhos@mail.ru)

виробництва SABIC®HDPE Eurotrubplast Holding Co., Ltd. (Саудівська Аравія) та промисловий полікарбонат (ПК), виробництва Weifang Union Biochemistry Co., Ltd. (Китай). Дані полімери використовуються як сировина при виготовленні виробів теплоенергетичного комплексу.

Як наповнювач використовували дисперсні частинки алюмінію (ДЧАІ) (алюмінієвий порошок), виробництва компанії ООО „Ферротрейд” (Україна). Дисперсні частинки алюмінію мають пластинчасту форму і покриті тонкою оксидною плівкою. Порошок є продуктом сріблясто-сірого кольору, що не містить видимих неозброєним оком сторонніх домішок. Середній лінійний розмір частинок складає 1 мкм. Густина наповнювача – 3,9-4,0 г/см<sup>3</sup>, питома поверхня – 150 м<sup>2</sup>/г, коефіцієнт теплопровідності – 39-50 Вт/м·К.

Для безпосереднього дослідження ПКМ на основі термопластів та алюмінієвого порошку готували методом гарячого пресування. Попередньо, вихідні компоненти у порошкоподібному стані змішували протягом однієї години магнітним змішувачем.

## 2.2 Методи дослідження

Теплопровідність досліджуваних зразків вимірювали методом динамічної калориметрії, використовуючи прилад ИТ-λ-400 (вимірювач теплопровідності), з удосконаленою коміркою [18]. Вимірювач калібрували за допомогою вимірювання теплопровідності еталонних зразків кварцу та міді. Вимірювання проводились у режимі монотонного нагріву. Теплопровідність досліджуваних зразків розраховували за формулою:

$$\lambda = \frac{h}{R_s}, \quad (1)$$

де  $\lambda$  – 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 %.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Додавання дрібнодисперсних металевих наповнювачів, які мають високу теплопровідність до складу полімерного матеріалу істотно змінює його теплофізичні характеристики. При введенні невеликої кількості таких частинок теплопровідність матеріалу різко зростає, що приводить до переходу композитного полімерного матеріалу зі стану термоізолятора у стан провідника [19].

Така різка зміна теплофізичних властивостей матеріалу пояснюється за допомогою механізму перколяційної теплопровідності, згідно з яким при перевищенні деякої порогової концентрації частинки наповнювача контактують одна з одною, утворюючи у матеріалі теплопровідні канали [20]. Перколяційна модель описує неупорядковані системи наповнених полімерних композитів з випадковою геометричною структурою [21]. В основу перколяційної моделі для наповнених полімерів були покладені наступні

припущення: наповнювачі у полімерному композиті розподіляються таким чином, що це призводить 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 композиті може утворюватися повністю неперервна фаза із частинок наповнювача (перколяційний кластер).

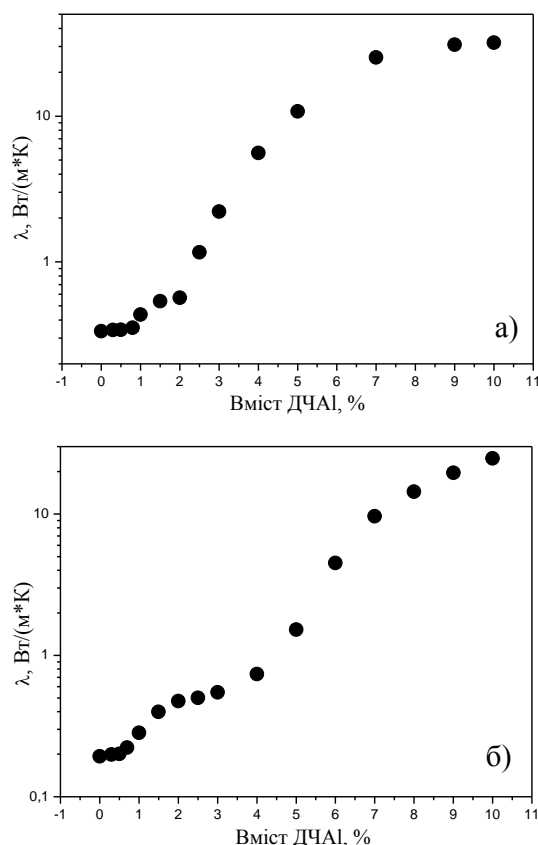


Рис. 1 – Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для ПКМ: а) ПЕ-ДЧАІ; б) ПК-ДЧАІ

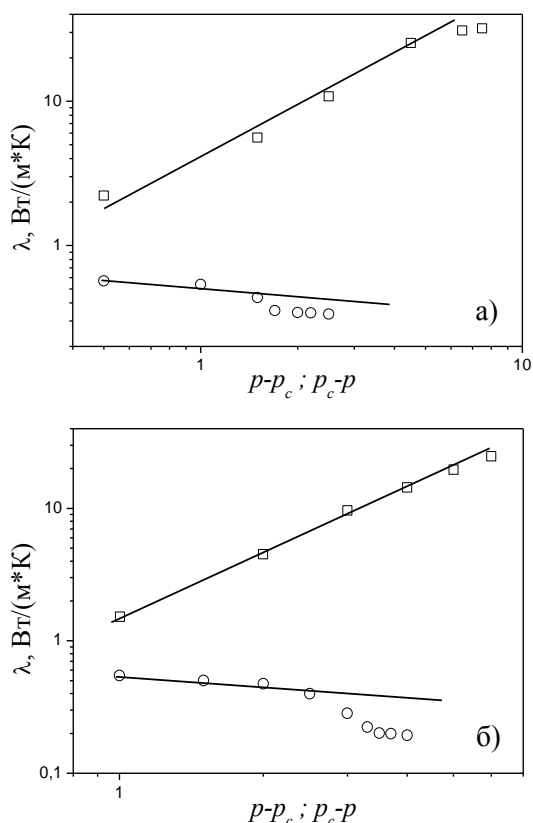
Згідно з теорією перколяції, яка розглядає випадковий розподіл теплопровідного компонента у непровідному середовищі, залежність коефіцієнта теплопровідності композиту ( $\lambda_{\text{еф}}$ ) від вмісту наповнювача можна описати, використовуючи наступні скейлінгові рівняння [18]:

$$\lambda_{\text{еф}} \propto (p - p_c)^k, \quad \text{при } p > p_c \quad (2)$$

$$\lambda_{\text{еф}} \propto (p_c - p)^{-q}, \quad \text{при } p_c > p \quad (3)$$

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

На рис. 1 наведена залежність теплопровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію.

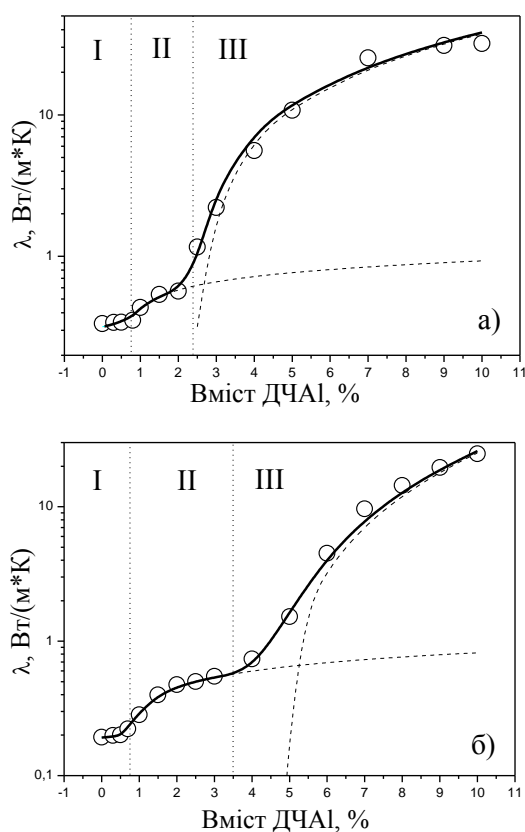


**Рис. 2** – Залежність електропровідності від вмісту наповнювача для ПКМ: а) ПЕ-ДЧАІ; б) ПК-ДЧАІ. Експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимація рівн. (2) та рівн. (3)

Сходинокоподібна зміна теплопровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається у концентраційному діапазоні 1-4 %. При вмісті 4 % ДЧАІ теплопровідність систем на два порядки вища за теплопровідність до порога перколяції. З рис. 1. видно, що характер концентраційних залежностей теплопровідностей для систем на основі різних термопластів значно відрізняються, що пов'язано з особливостями полімерних матриць.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (2) і (3) для опису експериментальних даних (рис. 1) можна визначити значення порогу перколяції  $p_c$  та критичних індексів  $k$  і  $q$ .

На рис. 2 наведена залежність теплопровідності від вмісту ДЧАІ у координатах рівн. (2) та (3). З рис. 2 видно, що рівн. (2) та (3) лише частково описують експериментальні дані. Це свідчить про те, що за допомогою стандартної перколяційної моделі не можна з високим ступенем точності описати концентраційну залежність теплопровідності систем термопластичний полімер-ДЧАІ. Причиною цього є наявність двох перколяційних переходів, які спостерігаються для даних систем. Існування двох перколяційних переходів (при відносно малих та відносно великих концентраціях наповнювача у системі) спостерігали автори роботи [19] при дослідженні теплопровідності системи ПЕ- $Al_2O_3$ . Однак через недостатню кількість точок в області малих концентрацій наповнювача, автори не віднесли таку зміну теплопровідності до перколяційного переходу.



**Рис. 3** – Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для ПКМ: а) ПЕ-ДЧАІ; б) ПК-ДЧАІ. Точки – експеримент. Суцільна лінія – комбінована перколяційна модель. Пунктирні лінії – вклади стандартної перколяційної моделі

Для більш точного опису експериментальних даних була запропонована комбінована перколяційна модель, яка передбачає, що частинки наповнювача двічі утворюють перколяційну сітку (спочатку на рівні частинок алюмінію, а потім на рівні їх агрегатів). Оскільки в системах термопластичний полімер-ДЧАІ спостерігається два перколяційних переходи, то графік залежності можна розділити на три області (рис. 3). Концентраційну залежність теплопровідності в області I (до першого порогу перколяції) можна описати за допомогою рівн. (2). Області II і III, у яких спостерігається утворення теплопровідних кластерів і немонотонне зростання теплопровідності, можна описати, використовуючи рівн. (3) (для кожної області).

Згідно з комбінованою перколяційною моделлю, загальна теплопровідність гетерогенної системи виражається наступною формулою:

$$\lambda_{ef} = \lambda_1 (p_{c1} - p)^{-q} + \lambda_2 (p - p_{c1})^{k_1} + \lambda_3 (p - p_{c2})^{k_2}, \quad (4)$$

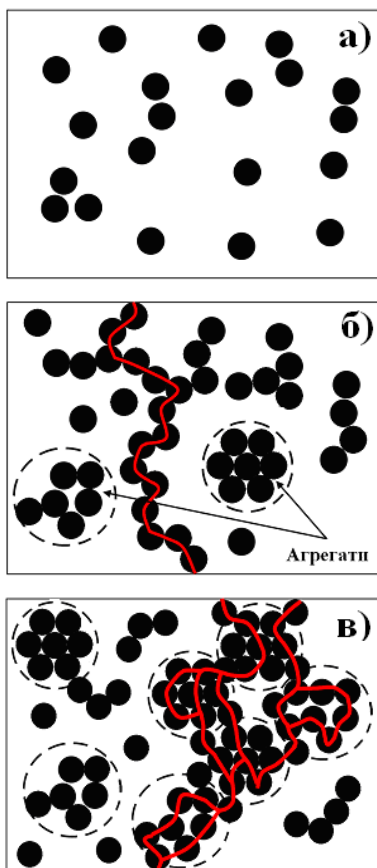
де  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  – константи,  $p$  – масова частка наповнювача,  $p_{c1}$  та  $p_{c2}$  – пороги перколяції,  $k_1$  та  $k_2$  – критичні індекси теплопровідності,  $q$  – критичний індекс.

На рис. 3 наведені концентраційні залежності теплопровідності систем термопластичний полімер-ДЧАІ, промодельовані за допомогою комбінованої перколяційної моделі (рівн. (4)). З рисунка видно, що модель з високим ступенем точності описує

експериментальні дані. Отже, припущення про утворення подвійної перколяційної сітки вірне. Параметри рівн. (4) наведені у табл. 1.

**Таблиця 1** – Значення порогів перколяції та критичних індексів, розрахованих згідно з рівн. (4)

	$p_{c1}, \%$	$p_{c2}, \%$	$k_1$	$k_2$	$q$
ПЕ-ДЧАІ	0,55	2,4	0,25	1,1	0,04
ПК-ДЧАІ	0,70	4,0	0,30	1,8	0,03



**Рис. 4** – Схематичне зображення утворення подвійної перколяційної сітки у системах термопластичний полімер-ДЧАІ

Відповідно до роботи [22], автори якої досліджували структурну організацію ДЧАІ у матриці поліпропілену, частинки алюмінію фрактально агрегують у тривірневу ієрархічну структуру: індивідуальні частинки → агрегати малих розмірів → агрегати

великих розмірів (агломерати). Тому процес утворення подвійної перколяційної сітки у системах термопластичний полімер-ДЧАІ можна описати наступним чином. При вмісті наповнювача до 1 %, частинки алюмінію рівномірно розподіляються у полімерній матриці і не контактують між собою (область I рис. 3 та рис. 4а). Тому теплопровідність системи майже не змінюється. При першій перколяційній концентрації (0,6-0,7 %) частинки алюмінію починають контактувати між собою, утворюючи „неперервний” перколяційний кластер (область II рис. 3 та рис. 4б), при цьому теплопровідність системи починає зростати. При концентраціях, більших за  $p_{c1}$ , починають рости агрегати, утворюючи все більше теплопровідних каналів (перколяційну сітку) (область III рис. 3 та рис. 4в), тому теплопровідність системи знову різко зростає.

#### 4. ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи було досліджено особливості теплопровідності полімерних композитних матеріалів на основі термопластичних полімерів та дисперсних частинок алюмінію. Встановлено, що характер концентраційних залежностей теплопровідностей є подібним для досліджуваних термопластичних полімерних матриць. На залежностях спостерігається різке зростання теплопровідності, що пов'язано з наявністю перколяційного переходу. Показано, що теплопровідність досліджуваних композитних систем не можна з високим ступенем точності описати у рамках стандартної перколяційної моделі через наявність двох перколяційних переходів. Встановлено, що перколяційний процес, який відбувається при нижчих концентраціях наповнювача, пов'язаний з утворенням нескінченного кластера індивідуальними частинками алюмінію, тоді при переході, який відбувається при вищих концентраціях, нескінченний кластер утворюється агрегатами цих частинок. Запропонована схема утворення двох типів перколяційних сіток. Також запропоновано комбіновану перколяційну модель, яка враховує існування двох перколяційних переходів. Дана модель показала гарну відповідність з експериментальними даними, тому може застосовуватися для теоретичного опису теплопровідності полімерних композитних систем на основі термопластичних матриць.

## Features of Thermal Conductivity of Composites Based on Thermoplastic Polymers and Aluminum Particles

R.V. Dinzhos<sup>1</sup>, E.A. Lysenkov<sup>1</sup>, N.M. Fialko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mykolayiv National University named after V.O. Sukhomlynskiy, 24, Nikolska Str., 54030 Mykolayiv, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Engineering Thermophysics, NAS of Ukraine, 2a, Zhelyabov Str., 03057 Kyiv, Ukraine

The results of the experimental studies and theoretical analysis of thermal conductivity of composites based on thermoplastic polymers and aluminum particles are presented. It is revealed that the studied systems exhibit percolation behavior. It is established that for composites filled with aluminum particles the double percolation effect is observed. A combined percolation model which very accurately describes the concentration behavior of thermal conductivity and takes into account two percolation transitions is offered.

**Keywords:** Polymer composites, Percolation behavior, Thermal conductivity, Aluminum particles, Thermoplastic polymers.

## Особенности теплопроводности композитов на основе термопластичных полимеров и частиц алюминия

Р.В. Динжос<sup>1</sup>, Э.А. Лысенков<sup>1</sup>, Н.М. Фиалко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Николаевский национальный университет им. В.А. Сухомялинского, ул. Никольская, 24, 54030 Николаев, Украина

<sup>2</sup> Институт технической теплофизики НАН Украины, ул. Желябова, 2а, 03057 Киев, Украина

Представлены результаты экспериментальных исследований и теоретического анализа теплопроводности композитов на основе термопластичных полимеров и частиц алюминия. Выявлено, что исследуемые системы проявляют перколяционные поведение. Установлено, что для композитов, наполненных частицами алюминия наблюдается эффект двойного перколяции. Предложено комбинированную перколяционную модель, которая с большой точностью описывает концентрационное поведение теплопроводности и учитывает два перколяционных перехода.

**Ключевые слова:** Полимерный композит, Перколяционное поведение, Теплопроводность, Частицы алюминия, Термопластические полимеры.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1625 (1993).
2. I. Krupa, I. Chodak, *Eur. Polym. J.* **37**, 2159 (2001).
3. N.I. Lebovka, E.A. Lysenkov, A.I. Goncharuk, Yu.P. Gomza, V.V. Klepko, Yu.P. Boiko, *J. Composite Mater.* **45** No 24, 2555 (2011).
4. S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E.A. Grulke, K.B. Migler, *Nat. Mater.* **3**, 564 (2004).
5. H. Zois, Y.P. Mamunya, L. Apekis, *Macromol. Symp.* **198**, 461 (2003).
6. J.I. Hong, L.S. Schadler, R.W. Siegel, E. Martensson, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1956 (2003).
7. S.C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **45**, 1 (2004).
8. J.I. Hong, K.S. Cho, C.I. Chung, L.S. Schadler, R.W. Siegel, *J. Mater. Res.* **17**, 940 (2002).
9. B.G. Liang, S.C. Tjong, *Adv. Eng. Mater.* **9**, 1014 (2007).
10. S.C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. R* **53**, 73 (2006).
11. Y.G. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y.N. Xia, *Nano Lett.* **3**, 955 (2003).
12. D. Tokar, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, *Phys. Rev. B* **68**, 041403 (2003).
13. J. Xu, C.P. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082907 (2005).
14. Yongcun Zhou, Hong Wang, Lu Wang, Ke Yu, Zude Lin, Li He, B. Yuanyuan, *Mater. Sci. Eng.* **177**, 892 (2012).
15. Tung-Lin Li, Steve Lien-Chung Hsu, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6825 (2010).
16. A. Shojaei, M. Fahimian, *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2665 (2007).
17. A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, Y. Candau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 132 (2004).
18. R.V. Dinzhos, N.M. Fialko, E.A. Lysenkov, *J. Nano-Electron. Phys.* **6** No 1, 01015 (2014).
19. S. Zhang, X.Y. Cao, Y.M. Ma, Y.C. Ke, J.K. Zhang, F.S. Wang, *eXPRESS Polym. Lett.* **5**, 581 (2011).
20. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (London: Taylor and Francis: 1994).
21. R. Zallen, *Physics of Non-crystal Solid* (Beijing: Peking University Press: 1988).
22. Е.Е. Фомичева, Д.Э. Темнов, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, *Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики* **6** (64), 59 (2009) (Е.Е. Fomicheva, D.E. Temnov, A.V. Smirnov, B.A. Fedorov, *Nauchno-tehnicheskij vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta informatsionnykh tekhnologii, mekhaniki i optiki* **6** (64), 59 (2009)) [in Russian].