

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ТЕХНІЧНОЇ ТЕПЛОФІЗИКИ**

**ДІНЖОС РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 538.9:536.6:536.2:621.1

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І  
НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ЇХ  
ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНОГО УСТАТКУВАННЯ**

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті технічної теплофізики НАН України, м. Київ та Миколаївському національному університеті імені В.О. Сухомлинського МОН України, м. Миколаїв

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор,  
член-кореспондент НАН України,  
Заслужений діяч науки і техніки України,  
**Фіалко Наталія Михайлівна**,  
Інститут технічної теплофізики НАН України,  
завідувач відділу теплофізики енергоефективних  
теплотехнологій.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
академік НАН України,  
Заслужений діяч науки і техніки України,  
**Бондаренко Борис Іванович**,  
Інститут газу НАН України, директор

доктор технічних наук, професор  
**Дешко Валерій Іванович**,  
Інститут енергозбереження та енергоменеджменту  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут» МОН України,  
завідувач кафедри теплотехніки та  
енергозбереження

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Гаврюшенко Дмитро Анатолійович**,  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка, професор кафедри  
молекулярної фізики.

Захист відбудеться 15 травня 2018 р. о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.224.01 в Інституті технічної теплофізики Національної академії наук України за адресою: 03057, м. Київ-57, вул. Желябова, 2а.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту технічної теплофізики Національної академії наук України за адресою: 03057, м. Київ-57, вул. Желябова, 2а.

Автореферат розісланий «    » квітня 2018 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.224.01,  
доктор технічних наук



Ж.О. Петрова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Підвищення вимог, що ставляться до експлуатаційних характеристик різних елементів теплоенергетичного обладнання, зумовлює необхідність застосування принципово нових матеріалів для їх виготовлення. Серед таких матеріалів особливо виділяються полімерні мікро- і нанокомпозити, які мають цілий ряд унікальних фізичних та технологічних властивостей.

Широке використання полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів в теплоенергетиці потребує великого обсягу знань щодо їх теплофізичних властивостей. При цьому необхідною є детальна інформація про зазначені властивості, що включає, зокрема, їх температурні, концентраційні та інші залежності.

Перспективні напрями використання полімерних мікро- і нанокомпозитів в теплоенергетиці пов'язані з застосуванням їх високотеплопровідних і низькотеплопровідних модифікацій. Перші орієнтовані на використання для виготовлення теплообмінних поверхонь різного призначення, другі – для створення трубопроводів різних енергетичних систем (повітро-, водо-, масло-, паливопроводів), димових труб, захисних теплоізоляційних шарів тощо.

Особливий інтерес становить вирішення задачі вибору необхідних композиційних матеріалів для виготовлення різних елементів теплоенергетичного обладнання. При цьому важливими є дослідження теплової ефективності обладнання, основні елементи якого виготовлені з розроблених полімерних мікро- і нанокомпозитів, у порівнянні з ситуацією застосування традиційних матеріалів. Таким чином, тема дисертаційної роботи, що стосується дослідження теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів та аналізу ефективності їх застосування для теплоенергетичного устаткування, є актуальною.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Основні результати роботи одержано при виконанні бюджетних тем: №: 1.7.1.867 «Розробка теплофізичних основ вискоефективних технологій мікрофакельного спалювання палива і утилізації теплових викидів котлоагрегатів із застосуванням нанокомпозитних матеріалів та покриттів» (№ ДР 0115U003336); № 1.7.1.851 «Теплофізичне обґрунтування прогресивних технологій мікрофакельного спалювання палива і утилізації теплоти відхідних газів котлоагрегатів та теплових установок технологічного призначення» (№ ДР 0112U002278); № 1.7.1.843 «Розвиток теоретичних засад моніторингу технічного стану об'єктів теплоенергетики та підвищення їхньої ефективності» (№ ДР 0112U001929); № 69 «Розробка технології виготовлення та дослідження функціональних властивостей полімерних нанокомпозитів, які містять анізотричні наповнювачі» (№ ДР 0112U000480); № 58 «Структура, електро- і теплофізичні властивості полімерних композитів на базі поліаніліну» (№ ДР 0109U002263), та проекту за програмою «РЕСУРС» Р 5.6 «Подовження ресурсу елементів теплоутилізаційних установок та димових труб газоспоживальних котелень при застосуванні полімерних мікро- і нанокомпонентів» (№ ДР 0116U005310). Дисертант брав участь у виконанні робіт

№ 1.7.1.867, № 1.7.1.851, № 1.7.1.843, № 58, № 69 та Р 5.6 як виконавець, у проведенні досліджень за темами № 58 і № 69 був відповідальним виконавцем.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є теплофізичне обґрунтування ефективності застосування полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів для теплоенергетичного устаткування різного призначення на основі системних досліджень їх теплофізичних властивостей та аналізу теплотехнічних характеристик даного устаткування.

Для досягнення поставленої мети вирішенню підлягали такі завдання:

1. Виконати комплекс експериментальних та теоретичних досліджень з визначення теплофізичних властивостей і закономірностей кристалізації високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомполімерів для теплообмінних поверхонь різного призначення та низькотеплопровідних модифікацій даних композитів для елементів теплоенергетичного обладнання з теплоізоляційними властивостями.

2. Виконати порівняльний аналіз ефективності методів одержання полімерних мікро- і нанокомполімерів, що базуються на змішуванні компонентів у сухому вигляді і в розплаві полімеру.

3. За результатами досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомполімерів розробити типоряд їх високотеплопровідних модифікацій для теплообмінних поверхонь.

4. Для систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котельних установок з водогрійним або повітрогрійним теплоутилізаційним обладнанням провести дослідження щодо зіставлення теплообмінних поверхонь з полімерних мікро- і нанокомполімерів та традиційно застосовуваних матеріалів за характеристиками їх теплопродуктивності, компактності тощо.

5. Обґрунтувати вибір полімерних мікро- і нанокомполімерів для водогрійних і повітрогрійних конденсаційних теплоутилізаторів котельних установок за результатами досліджень їх температурних режимів, характеристик енергетичної ефективності тощо.

6. Стосовно комбінованих теплоутилізаційних систем з водогрійним і повітрогрійним теплоутилізаторами, виготовленими з полімерних мікро- і нанокомполімерів або традиційно застосовуваних матеріалів, встановити закономірності зміни їх теплового стану, енергетичної ефективності тощо від навантаження котлоагрегату, температури його відхідних газів та інше і розробити на цій основі рекомендації щодо умов застосування пропонованих композитів.

7. Для допоміжного обладнання систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котельних установок (водоводяних теплообмінників, газопідігрівачів тощо) виконати аналіз ефективності застосування полімерних мікро- і нанокомполімерів та обґрунтувати вибір їх концентраційних вмістів.

*Об'єкт дослідження* – теплофізичні властивості полімерних мікро- і нанокомполімерів та теплотехнічні характеристики устаткування з цих матеріалів.

*Предмет дослідження* – загальні закономірності зміни коефіцієнтів теплопровідності, питомої теплоємності та теплоти кристалізації полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів в залежності від температури, масової частки

наповнювача тощо, показники ефективності методів одержання полімерних композитів, температурні режими елементів теплоутилізаційного обладнання з полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів, характеристики його теплопродуктивності тощо.

*Методи дослідження.* Вирішення поставлених завдань здійснювалося з використанням експериментальних методів визначення теплофізичних властивостей матеріалів, експериментально-розрахункового методу дослідження процесів їх кристалізації, розрахункових методів дослідження температурних режимів та показників ефективності систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котлоагрегатів.

*Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються,* базувалися на використанні загальноприйнятих методик і порівнянні отриманих даних з результатами інших досліджень.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Серед наукових результатів дисертації, одержаних вперше, можна відзначити такі:

1. Встановлено залежність від основних визначальних факторів теплофізичних властивостей і механізмів кристалізації високо- і низькотеплопровідних мікро- і наноконпозицій на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату і поліметилметакрилату при їх наповненні ВНТ, наночастинками оксиду кремнію, технічного вуглецю та мікрочастинками алюмінію або міді.

2. Виконано дослідження з порівняльного аналізу методів одержання полімерних мікро- і наноконпозицій, що базуються на змішуванні компонентів в сухому вигляді або в розплаві полімеру. Встановлено закономірності впливу даних методів на теплопровідні властивості полімерних композитів, їх структуроутворення тощо та визначено області ефективного застосування кожного з методів.

3. На основі результатів комплексу експериментів з визначення теплофізичних властивостей досліджуваних полімерних мікро- і наноконпозицій розроблено їх типоряди з широким спектром коефіцієнтів теплопровідності, від 1,0 до 57,5 Вт/(м·К), та максимальною температурою експлуатації в межах 390 ... 470 К при застосуванні двох методів отримання композитів, що ґрунтуються на змішуванні їхніх компонентів в сухому вигляді або розплаві полімеру.

4. Обґрунтовано вибір полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів для теплообмінних поверхонь водогрійних і повітрогрійних теплоутилізаторів опалювальних котельних установок з глибоким охолодженням димових газів за результатами досліджень їхнього теплового стану, показників енергетичної ефективності та зіставлення з відповідними даними для теплообмінників з традиційно застосовуваних матеріалів.

5. Встановлено умови раціонального використання розроблених полімерних мікро- і наноконпозицій для теплоутилізаторів комбінованих теплоутилізаційних систем з нагріванням зворотної тепломережної води та дугтьового повітря на основі даних виконаного комплексу досліджень їх характеристик в залежності від визначальних режимних параметрів.

6. Здійснено теплофізичне обґрунтування ефективності використання створених полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів для допоміжного обладнання

опалювальних котельних установок з системами глибокої теплоутилізації (газопідігрівачі різного типу, водоводяні теплообмінники тощо) за результатами досліджень їхніх температурних режимів та порівняльного аналізу основних теплотехнічних показників з відповідними традиційними аналогами.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати виконаних досліджень було використано при виготовленні теплообмінного устаткування з полімерних мікро- і нанокомпозитів у фермерському господарстві, у системах кондиціонування і вентиляції надводних кораблів та суден і виготовленні теплоізоляційних труб систем гарячого та холодного водопостачання.

**Особистий внесок здобувача.** Автор самостійно проведено аналіз стану проблеми, розроблено ідею і тему дисертації, обґрунтовано методики експериментальних досліджень, виконано аналіз отриманих даних і сформульовано їх висновки, здійснено вибір шляхів практичного використання одержаних результатів. У співавторстві виконано комплекс експериментальних досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів та досліджень щодо теплофізичного обґрунтування вибору їх складів для теплоенергетичного устаткування. Вибір напрямів досліджень, постановка завдань, розроблення основних наукових положень здійснювались у рівноправному співавторстві з науковим консультантом, чл.-кор. НАН України Н.М. Фіалко.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідались на: IX Міжнародній конференції «Проблеми промислової теплотехніки», Київ, 2015 р., 2017р. (*усна доповідь*); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології обладнання для їх обслуговування СЕУТТОО-2015», Херсон, 2015 р., 2017р. (*усна доповідь*); V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" Nano-2017 (23 - 26 august 2017). - Chernivtsi: Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University (*усна доповідь*); VI International conference «Physics of liquid matter: modern problems», Kyiv, 2014 р., 2016 р. (*усна доповідь*); XI Міжнародній науково-методичній конференції «Сучасні проблеми природничих наук та підготовка фахівців», Миколаїв, 2007 р. (*усна доповідь*); XIII Всеукраїнській науково-методичній конференції «Сучасні проблеми фізико-математичних наук та підготовка фахівців у цій галузі», Миколаїв, 2011 р., 2013. (*усна доповідь*); Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми механіки та фізики конденсованого стану речовини», Миколаїв, 2015 р. (*усна доповідь*); Всеукраїнській науково-технічній конференції «Теоретичні проблеми та прикладні аспекти сучасної технічної фізики», Миколаїв, 2012 р., 2014р. (*усна доповідь*).

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковано в 46 друкованих працях, у тому числі в 28 статтях у спеціалізованих фахових виданнях України, з яких 7 у журналах, що входять до наукометричних баз даних, та 3 патентах України.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, переліку використаних джерел і додатків. Обсяг роботи становить 409 сторінок, включаючи 85 ілюстрацій та 30 таблиць. Перелік використаних літературних джерел містить 407 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

**Перший розділ** присвячено огляду сучасного стану проблеми, яка розглядається. Відмічається, що системні дослідження полімерних нанокомпозитів проводяться лише протягом останнього десятиліття. Великий внесок у розвиток цієї проблематики здійснено роботами Хана З., Кінга М., Вундерліха Б., Зенга Д., Ліпатова Ю.С., Привалко В.П., Шилова В.В., Шевченка В.В. та ін. До основних напрямів даної тематики відносяться дослідження структуроутворення і властивостей нанокомпозитів, механізмів процесів переносу в них, методів отримання тощо. При цьому дані дослідження стосуються, головним чином, фундаментальних аспектів нанонауки.

Щодо прикладного аспекту досліджень полімерних нанокомпозитів, то вони не цілком задовольняють зростаючі потреби практики їх використання. Так, за даними літературних джерел дослідження, пов'язані з використанням полімерних нанокомпозитів в теплоенергетиці, є вельми обмеженими і не охоплюють великого кола питань, вирішення яких необхідне для їх широкого застосування. Зокрема, практично відсутні роботи, присвячені вибору полімерних композиційних матеріалів для теплоенергетичного устаткування, аналізу ефективності цього устаткування тощо.

На основі виконаного аналізу стану розглянутої проблеми сформульовано основні завдання, що вирішуються в дисертаційній роботі.

У **другому розділі** висвітлюються особливості методик експериментальних і теоретичних досліджень відповідно до завдань даної роботи.

До основних застосовуваних методик відносяться:

1. Методики одержання полімерних мікро- і нанокомпозитів та визначення їх теплофізичних властивостей.
2. Експериментально-розрахункова методика дослідження процесів кристалізації полімерних мікро- і нанокомпозитів.
3. Розрахункові методики дослідження температурних режимів, показників ефективності тощо для систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котлоагрегатів із застосуванням теплоутилізаторів різних типів: водогрійних, повітрогрійних, комбінованих (водо- і повітрогрійних).
4. Методики теплового розрахунку елементів допоміжного обладнання теплоутилізаційних систем (газопідігрівачів, водоводяних теплообмінників тощо).

Щодо експериментальних методів одержання полімерних композитів, то в роботі застосовувалися два методи: **метод I**, заснований на змішуванні компонентів, які знаходяться у сухому вигляді, із застосуванням магнітної мішалки і ультразвукового диспергатору при подальшому гарячому пресуванні отриманої композиції, і **метод II**, який базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру з застосуванням дискового екструдеру при подальшому наданні композиту необхідної форми методом гарячого пресування.

Визначення коефіцієнтів теплопровідності проводилося із застосуванням модифікованого приладу IT-λ-400, а теплоємність композитів визначалася методом диференціальної скануючої калориметрії з використанням приладу Перкіна-Елмера DSC-2 з модифікованим програмним забезпеченням від IFA GmbH.

Експериментально-розрахункова методика дослідження процесів кристалізації включала два етапи. Перший етап полягав у побудові експериментальних екзотерм кристалізації композиту при його охолодженні з розплаву з заданою постійною швидкістю. При цьому зразок, розміщений у комірці, нагрівався до температури, що перевищує температуру плавлення на 50 К, витримувався при даній температурі 180 с і далі охолоджувався до температури рівної 400 К при фіксованій швидкості його охолодження ( $V_t = 0,5 \dots 20$  К/хв). Другий етап полягав у теоретичному визначенні на основі отриманих експериментальних даних характеристик процесу кристалізації: а) на стадії зародження окремих структурно-впорядкованих підобластей з використанням рівняння нуклеації

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

б) на стадії формування таких структур в усьому об'ємі композиту із застосуванням рівнянь Колмагорова – Аврамі

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp \left( -K_n \tau^n \right), \quad (2)$$

$$\alpha(\tau) = f \left[ 1 - \exp \left( -K'_n \tau^{n'} \right) \right] + (1-f) \cdot \left[ 1 - \exp \left( -K''_n \tau^{n''} \right) \right]. \quad (3)$$

Теплофізичні розрахунки теплоутилізаційного устаткування проводилися за відомими методиками, розробленими у відділі теплофізики енергоефективних теплотехнологій Інституту технічної теплофізики НАН України.

В даному розділі наводяться також оцінки похибок вимірювання досліджуваних величин.

**У третьому розділі** наводяться результати досліджень щодо теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів та закономірностей їх кристалізації при застосуванні для отримання даних матеріалів методу, що базується на змішуванні компонентів у сухому вигляді (метод І). У ході досліджень розглядалися композиційні матеріали на основі різних полімерних матриць – частково кристалічних (поліетилену, поліпропілену і полікарбонату) і аморфної (поліметилметакрилату) та при використанні високотеплопровідних наповнювачів – ВНТ та мікрочастинок міді або алюмінію, за умови реалізації всіх можливих комбінацій цих матриць і наповнювачів. Експерименти проводилися в діапазоні зміни масової частки  $\omega$  наповнювачів від 0,2 до 10%.

Щодо теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів, то в роботі основна увага приділялася визначенню таких характеристик досліджуваних матеріалів, як коефіцієнт теплопровідності, питома теплоємність і теплота кристалізації. При цьому встановлювалися залежності питомої теплоємності



полімерних композитів від температури та залежності їхньої питомої теплоти кристалізації від швидкості охолодження.

На рис. 1, 2 наведено характерні результати експериментальних досліджень коефіцієнтів теплопровідності полімерних композиційних матеріалів, що розглядаються. Згідно з представленими даними застосування вищевказаних наповнювачів дозволяє отримати композити з відносно високими значеннями коефіцієнтів теплопровідності. Як видно з рис. 2, величини даних коефіцієнтів для полімерів, наповнених ВНТ, суттєво перевищують ці значення при їх наповненні мікрочастинками алюмінію або міді в області величин  $\omega$ , що відповідають  $\lambda > 1$  Вт/(м·К). Щодо співвідношення значень коефіцієнтів теплопровідності композитів при застосуванні наповнювачів з мікрочастинок алюмінію або міді, то у вказаній області для матриць з ПП і ПК вищими є величини  $\lambda$  при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію, а для матриць з ПЕ і ПММА, навпаки – мікрочастинками міді.

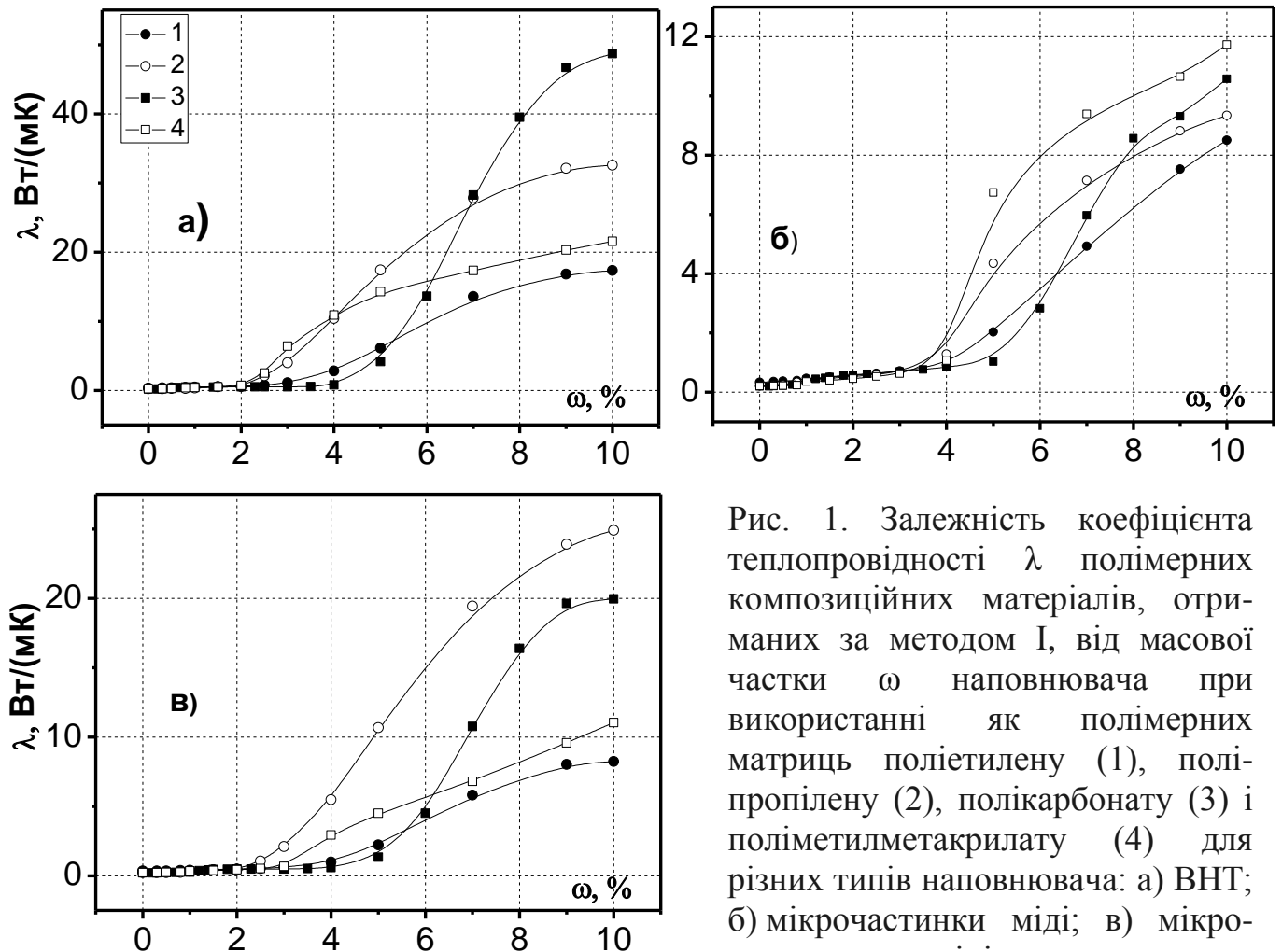


Рис. 1. Залежність коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом І, від масової частки  $\omega$  наповнювача при використанні як полімерних матриць поліетилену (1), поліпропілену (2), полікарбонату (3) і поліметилметакрилату (4) для різних типів наповнювача: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

Отримані дані свідчать також про те, що в умовах, які розглядаються, максимальні значення коефіцієнтів теплопровідності композитів  $\lambda_{\max}$  суттєво відрізняються між собою при застосуванні різних наповнювачів. Так, величина  $\lambda_{\max}$  становить 48,7 Вт/(м·К) при використанні ВНТ і дорівнює лише 24,9 і 11,7 Вт/(м·К)

при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію або міді відповідно. При цьому вказані максимальні значення  $\lambda$  для даних наповнювачів досягаються при використанні різних матриць, а саме, ПК – для ВНТ, ПП – для мікрочастинок алюмінію і ПММА – для мікрочастинок міді (див. рис. 1).

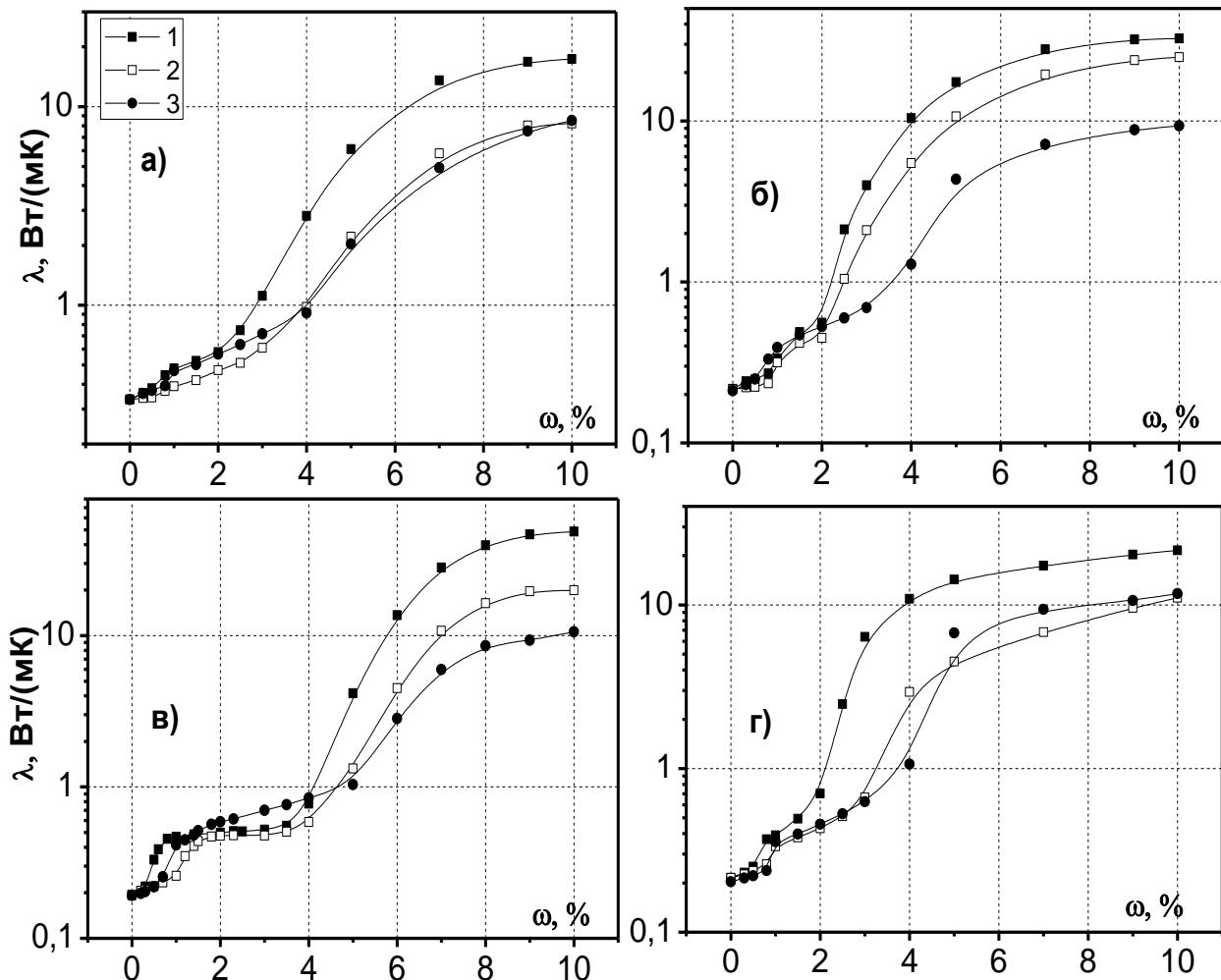


Рис. 2. Залежність від масової частки наповнювача коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом І, при використанні як полімерних матриць поліетилену (а), поліпропілену (б), полікарбонату (в) і поліметилметакрилату (г) для різних типів наповнювача: 1 – ВНТ; 2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

Згідно з даними, наведеними на рис. 2, концентраційні залежності коефіцієнтів теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів характеризуються наявністю ефектів різкої зміни  $\lambda$  при певних значеннях масової частки наповнювача. Виявлені в експерименті два стрибки на кривій  $\lambda = f(\omega)$  пояснюється в рамках теорії перколяції утворенням неперервних перколяційних структур з частинок наповнювача, що відіграють роль своєрідних теплопровідних каналів, відповідальних за вказане стрибкоподібне зростання величини  $\lambda$ .

В таблиці 1 наведено визначені з експериментів значення перколяційних порогів для досліджуваних полімерних композитів. Як видно, для композитів на

основі ВНТ обидва перколяційні пороги є нижчими ніж для композитів на основі мікрочастинок міді або алюмінію. Звертають на себе увагу також помітно вищі значення другого перколяційного порогу при застосуванні наповнювачів з мікрочастинок міді у порівнянні з мікрочастинками алюмінію.

Таблиця 1. Значення порогів перколяції (%) при отриманні полімерних мікро- і нанокомпозитів за методом І, що базується на змішуванні компонентів у сухому вигляді

наповнювач матриця	ВНТ		Cu		Al	
	Номер порогу перколяції					
	1	2	1	2	1	2
<b>ПЕ</b>	0,55	3,50	0,80	4,80	0,65	4,20
<b>ПП</b>	0,40	2,80	0,65	4,50	0,85	3,40
<b>ПК</b>	0,30	4,60	0,70	5,80	1,20	5,20
<b>ПММА</b>	0,55	2,30	0,85	4,20	0,80	3,50

В роботі виконано комплекс експериментальних досліджень температурної залежності питомої теплоємності ряду полімерних композитів, що представляють собою всі можливі комбінації матриць з ПЕ, ПП, ПК і ПММА та наповнювачів з ВНТ та мікрочастинок міді або алюмінію. Згідно з отриманими даними для композиційних матеріалів на основі частково кристалічних полімерів спостерігається деяке зниження величини теплоємності у порівнянні з ненаповненою матрицею, насамперед, в зоні максимуму кривої  $c_p = f(T)$ , що відповідає температурі плавлення композиту. При цьому дані зниження є найбільшими при наповненні полімерів ВНТ і суттєво меншими та близькими за величиною при їх наповненні мікрочастинками міді або алюмінію (див., наприклад, рис. 3). Одержані результати експериментальних досліджень свідчать також, що температура плавлення для всіх розглянутих композитів практично не відрізняються від цих температур для відповідних ненаповнених матриць.

Визначення питомої теплоти кристалізації  $q_{кр}$  досліджуваних композиційних матеріалів базувалося на використанні експериментально одержаних екзотерм кристалізації при охолодженні композитів з розплаву із заданою постійною швидкістю  $V_t$

$$q_{кр} = \frac{\int_{T_N}^{T_K} (Q_{II} - Q_{II}^{\min}) dT}{V_t} \quad (4)$$

Виконані дослідження показали, що теплота кристалізації полімерних композитів зменшується з ростом масової частки наповнювача та швидкості їх охолодження. При цьому відмінності в значеннях  $q_{кр}$  для композиту і відповідної ненаповненої матриці є найбільшими для композиційних матеріалів на основі поліетилену і значно меншими для композитів на основі поліпропілену і

полікарбонату. Встановлено також, що для всіх полімерних матриць вказані відмінності суттєво залежать від застосовуваного наповнювача. Вони є максимальними для ВНТ, помітно зменшуються для мікрочастинок алюмінію і найменші для міді (див. табл. 2).

Таблиця 2. Значення теплоти кристалізації  $q_{кр}$  (Дж/кг) для полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів на основі поліетилену, поліпропілену або полікарбонату, наповнених ВНТ, мікрочастинками алюмінію чи міді при вмісті наповнювача  $\omega = 4\%$  для різних швидкостей  $V_t$  охолодження композитів

$V_t$ , К/хв.	Ненаповнена матриця			Наповнювач								
				ВНТ			Мідь			Алюміній		
	ПЕ	ПП	ПК	ПЕ	ПП	ПК	ПЕ	ПП	ПК	ПЕ	ПП	ПК
<b>1</b>	1624	1073	529	972	1009	448	1430	1055	508	1286	1048	501
<b>2</b>	782	528	262	444	468	217	684	513	247	625	507	242
<b>5</b>	306	209	104	160	177	84	265	202	96	237	197	95
<b>10</b>	146	103	52	77	83	41	131	99	48	119	96	47
<b>20</b>	73	51	24	37	40	10	63	51	23	56	47	20

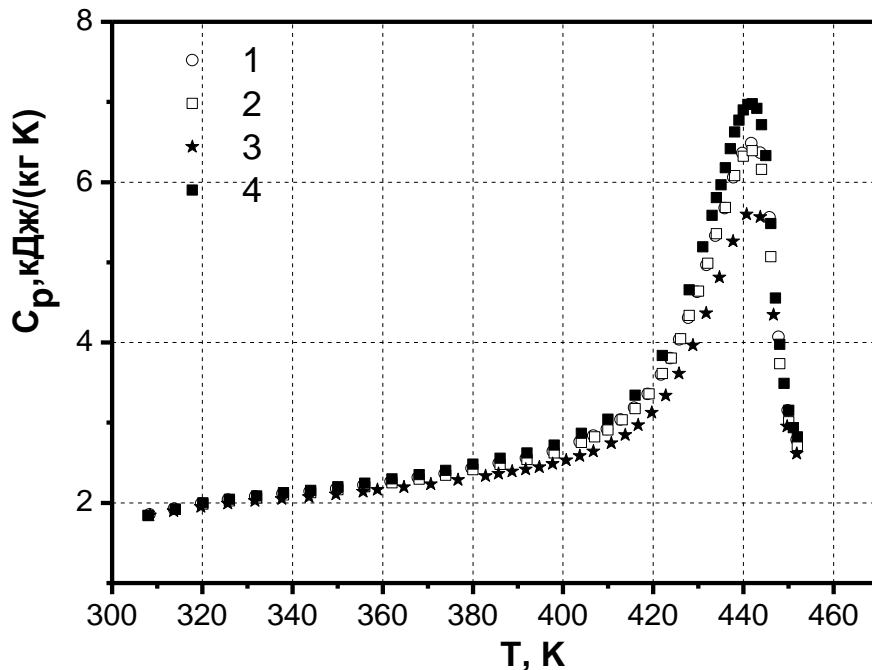


Рис. 3. Температурна залежність питомої теплоємності для полімерних композиційних матеріалів, отриманих методом I, на основі поліпропілену, наповненого мікрочастинками алюмінію (1), міді (2) і ВНТ (3) при вмісті наповнювача  $\omega = 10\%$ , та для ненаповненої полімерної матриці (4).

В роботі для досліджуваних полімерних композиційних матеріалів виконано дослідження закономірностей їх структуроутворення. Теоретичне визначення параметрів структуроутворення базувалося на отриманих експериментальних даних щодо кінетики кристалізації композиційних матеріалів. На початковій стадії кристалізації – стадії нуклеації, за результатами розв'язку рівняння нуклеації (1) визначалася розмірність кристалоутворення. Одержані дані показали, що для всіх розглянутих композитів в широкому діапазоні зміни масової частки наповнювача мають місце два механізми структуроутворення – двохвимірний, площинний ( $m = 1$ ) і трьохвимірний, об'ємний ( $m = 2$ ). При цьому об'ємний механізм має деяку перевагу над площинним.

Таблиця 3. Параметри структуроутворення ( $n'$ ,  $n''$ ) на стадії кристалізації в об'ємі полімерних композитів на основі поліетилену, поліпропілену та полікарбонату при різній масовій частці  $\omega$  наповнювачів (ВНТ, мікрочастинки міді або алюмінію) для різних швидкостей охолодження  $V_t$

$V_t$ , К/хв	Матриця ПЕ																		
	Наповнювачі																		
	ВНТ						Мідь						Алюміній						
$\omega$ , %																			
0,2		1,0		4,0		0,2		1,0		4,0		0,2		1,0		4,0			
$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$		
<b>0,5</b>	3,2	3,1	3,2	2,9	3,1	2,8	3,1	3,1	3,2	3,0	3,1	3,2	3,2	3,0	3,2	3,0	3,1	3,1	
<b>2</b>	3,3	3,0	3,2	2,8	3,1	2,9	3,0	3,2	3,0	2,9	3,0	3,1	3,1	3,0	3,0	2,9	3,1	3,0	
<b>5</b>	3,2	3,1	3,1	2,7	3,0	2,9	3,1	3,0	3,2	3,0	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2	3,0	3,0	3,0	
<b>20</b>	3,2	3,0	3,2	2,8	3,1	2,7	3,1	3,0	3,0	2,9	3,2	3,2	3,3	3,1	3,1	2,9	3,1	3,1	
Матриця ПП																			
Наповнювачі																			
ВНТ						Мідь						Алюміній							
$\omega$ , %																			
0,2		1,0		4,0		0,2		1,0		4,0		0,2		1,0		4,0			
$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$		
<b>0,5</b>	5,0	4,6	5,1	3,3	5,1	3,2	5,1	4,5	5,0	4,6	5,1	4,4	4,9	4,6	4,8	4,1	5,1	4,0	
<b>2</b>	4,9	4,6	5,1	3,2	4,9	3,3	5,0	4,6	5,1	4,4	4,9	4,5	4,9	4,6	4,7	4,1	4,9	4,0	
<b>5</b>	4,9	4,5	5,0	3,3	4,9	3,2	4,8	4,5	4,9	4,4	4,9	4,5	4,8	4,4	4,6	4,0	4,8	3,9	
<b>20</b>	4,8	4,4	4,9	3,4	4,8	3,3	4,9	4,4	4,8	4,5	4,7	4,4	4,8	4,4	4,6	3,9	4,9	3,8	
Матриця ПК																			
Наповнювачі																			
ВНТ						Мідь						Алюміній							
$\omega$ , %																			
0,2		1,0		4,0		0,2		1,0		4,0		0,2		1,0		4,0			
$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$	$n'$	$n''$		
<b>0,5</b>	4,8	4,0	4,5	2,3	4,3	2,2	4,6	4,6	4,7	4,0	4,5	4,0	4,8	4,6	4,6	1,2	4,7	1,2	
<b>2</b>	4,6	3,8	4,4	2,1	4,2	2,2	4,7	4,4	4,5	4,0	4,4	4,0	4,6	4,3	4,6	1,3	4,5	1,2	
<b>5</b>	4,5	3,9	4,3	2,2	4,2	2,1	4,6	4,2	4,5	4,1	4,3	3,9	4,5	4,2	4,5	1,1	4,4	1,2	
<b>20</b>	4,4	3,8	4,2	2,2	4,1	2,0	4,5	4,3	4,4	4,1	4,4	4,1	4,4	4,2	4,4	1,2	4,7	1,3	

Стосовно другої стадії кристалізації (кристалізації в усьому об'ємі композиту), то тут експериментальні екзодерми кристалізації розглядалися в припущенні наявності двох механізмів кристалоутворення, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (що реалізується на флуктуаціях густини полімеру) і другий – з кристалізацією, в якій роль її центрів відіграють частинки наповнювача. Відповідно результати експериментів щодо кінетики кристалізації аналізувались згідно з рівняннями Колгоморова – Аврамі (2) та його модифікованої версії (3). Одержані дані (табл. 3) свідчать про те, що для композитів на основі поліетилену обидва вказані механізми є об'ємними ( $n \approx 3$ ) для всіх наповнювачів у всьому розглянутому діапазоні зміни  $\omega$ . Для композитів на основі ПП і ПК кристалізація на флуктуаціях густини полімеру відбувається за механізмом напруженої матриці. Щодо механізму кристалізації на частинках наповнювачів, то для вказаних полімерів при їх наповненні мікрочастинками міді він є таким же, як і на полімерній матриці. Цей же механізм зберігається і для композитів на основі ПП, наповнених мікрочастинками алюмінію.

Згідно з одержаними даними механізм кристалізації на частинках наповнювачів суттєво залежить від їх масової частки  $\omega$  для композитів на основі ПП, наповнених ВНТ, та для композитів на основі ПК, наповнених ВНТ або мікрочастинками алюмінію. Так, для ПП, наповненого ВНТ, при  $\omega = 0,2\%$  реалізується механізм напруженої матриці, при  $\omega = 1,0\%$  – об'ємний (трьохвимірний) механізм, який зберігається при подальшому збільшенні  $\omega$ . Для ПК, наповненого ВНТ, зі збільшенням  $\omega$  даний механізм трансформується від механізму напруженої матриці до площинного (двохвимірний), а при його наповненні мікрочастинками алюмінію – від того ж механізму напруженої матриці до стрижневого (одновимірний).

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню теплофізичних характеристик і механізмів кристалізації полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів, отриманих із застосуванням методу, що базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру (метод II). При цьому розглядаються результати порівняльного аналізу цих характеристик для високотеплопровідних полімерних композитів при застосуванні двох методів їх отримання – методу I, який заснований на змішуванні компонентів у сухому вигляді, та вищезазначеного методу II. Крім того певна увага приділяється дослідженням теплофізичних і механічних властивостей низькотеплопровідних полімерних нанокомпозиційних матеріалів, одержаних за методом II.

Щодо порівняльного аналізу ефективності досліджуваних методів стосовно високотеплопровідних композитів, то вони застосовувалися для отримання композиційних матеріалів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату і поліметилметакрилату при їх наповненні ВНТ або мікрочастинками алюмінію чи міді в діапазоні зміни масової частки наповнювача від 0 до 10 %. Одержані в роботі експериментальні концентраційні залежності коефіцієнтів теплопровідності вказаних полімерних композиційних матеріалів свідчать про те, що для даних методів можуть суттєво відрізнятися значення коефіцієнтів теплопровідності композитів, величини їх перколяційних порогів, характер залежностей  $\lambda = f(\omega)$  та ін. При цьому в усьому досліджуваному діапазоні зміни  $\omega$  для всіх матеріалів більші значення  $\lambda$  відповідають композиційним матеріалам, отриманим на основі методу II.

На рис. 4 для прикладу наведено дані для полікарбонату, наповненого ВНТ та мікрочастинками алюмінію, при застосуванні методів I і II.

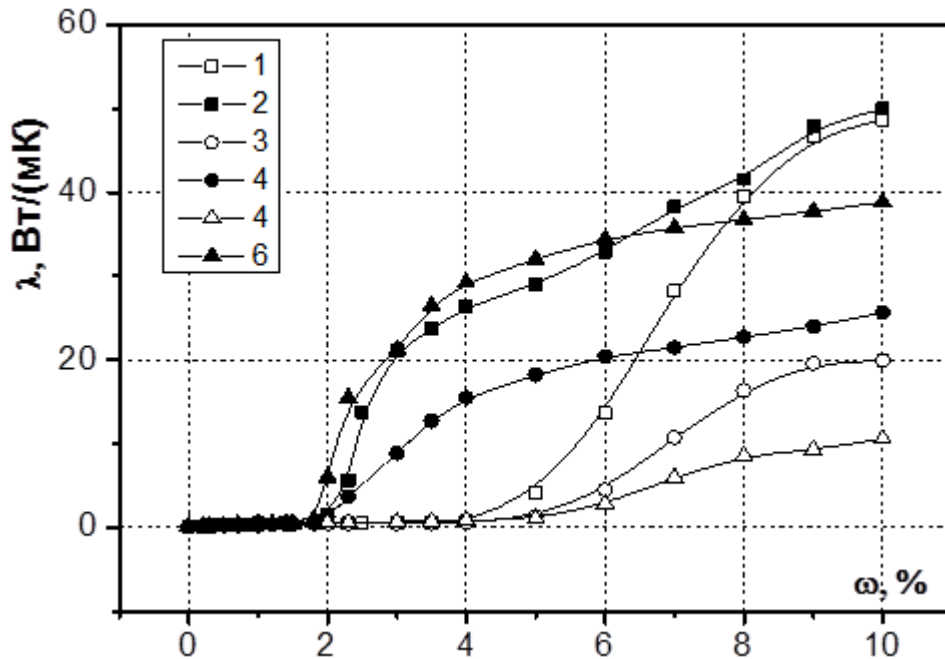


Рис. 4. Залежність від масової частки наповнювача коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів на основі полікарбонату, отриманих з використанням методів змішування компонентів у сухому вигляді (1, 3, 5) і у розплаві полімеру (2, 4, 6) при наповненні полімерної матриці ВНТ (1, 2), мікрочастинками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

Зазначене співвідношення теплопровідних властивостей композитів, отриманих різними методами, безпосередньо пов'язано зі ступенем рівномірності розподілу наповнювача в полімерній матриці. Більш високі значення коефіцієнтів теплопровідності композитів, при отриманні яких застосовувався метод II, зумовлені більшою рівномірністю розподілу наповнювача у розплаві полімеру. Вказана підвищена рівномірність спричиняє більш ефективне формування перколяційних структур, що є, як вже зазначалося, своєрідними високотеплопровідними каналами.

Рис. 5 ілюструє залежність від масової частки наповнювача величини  $\Delta\lambda$ , яка представляє собою різницю коефіцієнтів теплопровідності для матеріалів, отриманих вищевказаними методами II і I. Як видно, величина  $\Delta\lambda$  суттєво залежить від масової частки наповнювача. Для розглянутих композитів вона є незначною при відносно низьких значеннях  $\omega$  (менше 2%). Зі збільшенням  $\omega$  значення  $\Delta\lambda$  монотонно зростають для поліетилену і поліпропілену, наповнених міддю, та для поліметилметакрилату при всіх розглянутих наповнювачах. Щодо інших композиційних матеріалів, то для деяких з них при збільшенні  $\omega$  значення їх  $\lambda$  досягають максимуму і далі відносно незначно змінюються (поліетилен, наповнений ВНТ та мікрочастинками алюмінію, і полікарбонат, наповнений мікрочастинками міді), а для трьох з розглянутих композитів (поліпропілену, наповненого мікрочастинками алюмінію та полікарбонату, наповненого ВНТ або

мікрочастинками алюмінію) зі зростанням  $\omega$  величина  $\Delta\lambda$  після досягнення максимального значення досить різко зменшується.

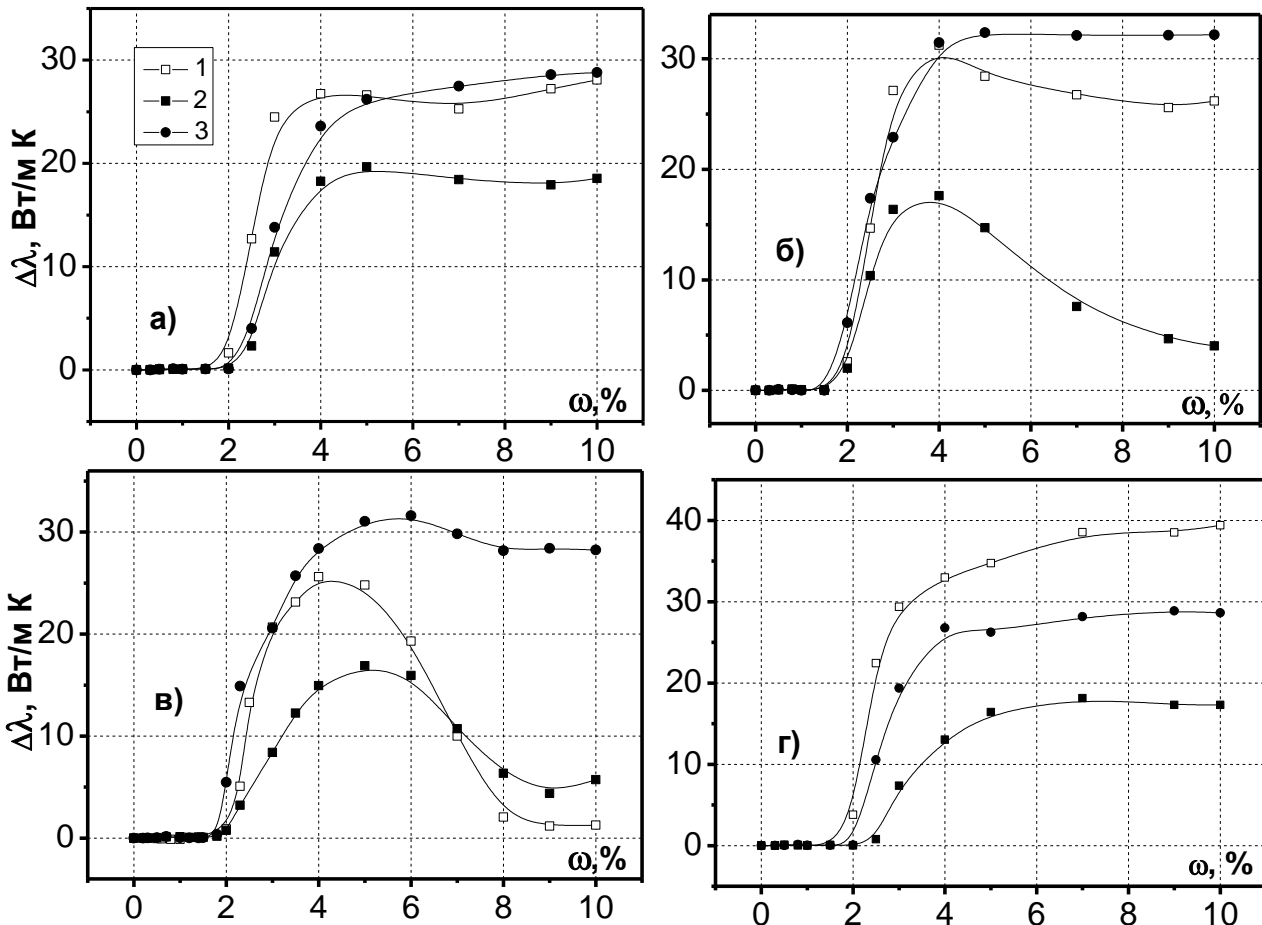


Рис. 5. Відмінності коефіцієнтів теплопровідності  $\Delta\lambda$  композиційних матеріалів на основі поліетилену (а), поліпропілену (б), полікарбонату (в), поліметилметакрилату (г), що відповідають різним методам їх отримання, при наповненні полімерної матриці ВНТ (1), мікрочастинками алюмінію (2) або міді (3).

Звертає на себе увагу також той факт, що для композитів на основі всіх частково кристалічних полімерних матриць в області відносно високих значень  $\omega$  найбільші відхилення величин коефіцієнтів теплопровідності матеріалів, отриманих різними методами, мають місце при їх наповненні мікрочастинками міді. Це пояснюється високим рівнем чутливості даного наповнювача до рівномірності його розподілу у полімерній матриці.

Згідно з одержаними даними полімерні композиційні матеріали на основі поліетилену і поліпропілену у вказаній області відносно високих значень  $\omega$  по мірі зменшення величини  $\Delta\lambda$  ранжуються таким чином: полімери наповнені мікрочастинками міді, ВНТ і мікрочастинками алюмінію. Таке ж ранжування зберігається для полікарбонату в області значень  $\omega$  від 2 до 7 %.

Встановлена тенденція щодо більшого впливу методу отримання композитів на теплопровідність полімерів, наповнених ВНТ, ніж мікрочастинками алюмінію, пов'язана з тим, що формування перколяційних структур з ВНТ через їх значну відносну довжину більшою мірою залежить від рівномірності розподілу



наповнювача в полімерній матриці. Дані досліджень свідчать про те, що композиційні матеріали на основі аморфного полімеру – поліметилметакрилату, у порядку зменшення величини  $\Delta\lambda$  ранжуються іншим чином, ніж композити на основі частково кристалічних полімерів. А саме, найбільшій величині  $\Delta\lambda$  відповідає поліметилметакрилат, наповнений ВНТ, меншій – мікрочастинками міді і найменшій – мікрочастинками алюмінію.

Результати виконаних експериментальних досліджень показали також, що методи отримання полімерних композитів суттєво впливають на положення так званих перколяційних порогів, що відповідають стрибкоподібним змінам коефіцієнтів теплопровідності. Як видно із зіставлення даних, наведених в таблицях 1 і 4, значення цих порогів є меншими при застосуванні методу II для всіх розглянутих композиційних матеріалів. При цьому щодо першого перколяційного порогу, який відповідає утворенню перколяційних кластерів з частинок наповнювача, то його значення для двох досліджуваних методів відрізняються значно менше у порівнянні з другим перколяційним порогом, відповідальним за утворення перколяційних сіток.

Таблиця 4. Значення порогів перколяції (%) при отриманні полімерних композитів за методом II, що базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру

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

Стосовно питомої теплоємності  $c_p$  композитів, отриманих за методом I та II, в роботі виконано дослідження залежності величин  $c_p$  матеріалів від температури. При цьому встановлено, що для композитів на основі частково кристалічних полімерів, отриманих за методом II, величини питомої теплоємності є дещо нижчими, ніж при застосуванні методу I в основному в області максимальних значень  $c_p$ .

За результатами виконаних досліджень питомої теплоти кристалізації для композитів, отриманих за різними методами, встановлено, що для всіх розглянутих матеріалів в усьому діапазоні зміни швидкості їх охолодження (від 1 до 20 К/хв) значення  $q_{кр}$  для методу I перевищують відповідні значення для методу II. Щодо рівнів даного перевищення, то вони суттєво залежать від типу полімерної матриці і наповнювача та змінюються при варіюванні швидкості охолодження композиційних матеріалів. Так, при наповненні полімерів ВНТ найбільші відмінності в значеннях  $q_{кр}$  для методів I і II спостерігаються у разі полімерної матриці з полікарбонату (19-24%), дещо менші – матриці з поліпропілену (3-8%) і найменші – для матриці з поліетилену (2-6%). Схожа картина має місце при наповненні полімерів

мікрочастинками алюмінію. Вказані відмінності у разі матриці з полікарбонату становлять 5-9 %, матриці з поліпропілену – 1-6%, з поліетилену – 1-2%. Інші закономірності виявляються при наповненні полімерів мікрочастинками міді. Тут приблизно однаковий рівень відмінностей у значеннях  $q_{кр}$  відповідає матрицям з поліетилену та полікарбонату (9-13%) і дещо нижчий – з поліпропілену (4-9%).

В роботі виконано порівняльний аналіз механізмів структуроутворення полімерних мікро- і нанокомпозитів, отриманих на основі методів I і II. Результати досліджень засвідчили, що для композитів, які розглядаються, механізми структуроутворення на стадії нуклеації є однаковими для обох методів. А саме, за цих умов реалізується площинний і об'ємний механізми при деякому переважанні останнього. Виняток становлять лише композити на основі полікарбонату. При застосуванні методу II переважання об'ємного механізму над площинними стає значно суттєвішим.

Щодо механізмів структуроутворення на стадії кристалізації в усьому об'ємі композиту, то тут також має місце певна схожість для методів I і II стосовно композитів, які розглядаються. Відмінності у механізмах структуроутворення при застосуванні вказаних методів стосуються лише процесів кристалізації на частинках наповнювачів. Крім того вони мають місце лише для деяких із розглянутих композитів: для поліетилену, наповненого ВНТ або мікрочастинками алюмінію, та для поліпропілену при його наповненні мікрочастинками алюмінію. У першій з вказаних ситуацій при реалізації методу I механізм структуроутворення був об'ємним (трьохвимірним), а для методу II – стрижневим (одновимірним). При наповненні поліетилену мікрочастинками алюмінію механізм структуроутворення трансформувався від об'ємного до площинного відповідно для методів I і II. Для поліпропілену, наповненого мікрочастинками алюмінію, даний механізм змінювався з механізму напруженої матриці до об'ємного при застосуванні методів I і II.

Таким чином, згідно з результатами виконаних досліджень спостерігаються дві основні тенденції в реалізації механізмів структуроутворення полімерних композиційних матеріалів на стадії кристалізації в усьому їх об'ємі при застосуванні для їх отримання методів I і II. Перша з вказаних тенденцій полягає у незмінності цих механізмів для методів, що зіставляються. Вона має місце для більшості з досліджуваних композиційних матеріалів. Друга тенденція передбачає певні зміни цих механізмів при переході від методу I до методу II. При цьому дані зміни характеризуються тим, що параметр форми, відповідальний за розмірність процесу кристалізації, зменшується.

В роботі виконано комплекс методичних досліджень щодо аналізу правомірності використання для прогнозування теплопровідних властивостей композитів, які розглядаються, різних моделей теплопровідності. Розглянуто можливості застосування ряду моделей теорії ефективного середовища і теорії перколяції. Показано, що: а) моделі теорії ефективного середовища – модель Максвелла і модифікована модель Бруггемана, адекватно описують концентраційну поведінку коефіцієнтів теплопровідності тільки в окремих діапазонах вмісту наповнювача; б) моделі теорії перколяції – модель Киркпатрика і модель Маклахлана, забезпечують адекватне прогнозування теплопровідних властивостей

композитів в усьому діапазоні зміни вмісту наповнювача; при цьому модель Маклахлана має деякі переваги.

Певна увага в роботі приділена дослідженню теплофізичних і механічних властивостей отриманих на основі методу II низькотеплопровідних полімерних нанокомпозитів, орієнтованих на виготовлення трубопроводів різних систем, захисних теплоізоляційних шарів енергетичного обладнання тощо. У ряді практично важливих ситуацій до низькотеплопровідних модифікацій полімерних нанокомпозитів для елементів енергетичних систем поряд з вимогами щодо теплофізичних характеристик висуваються також вимоги стосовно їхніх механічних властивостей. Останнє пов'язано з необхідністю забезпечення конструкційної міцності даних елементів.

За результатами виконаних досліджень (рис. 6) показано, що для нанокомпозитів на основі поліетилену або поліпропілену, наповнених ВНТ чи нанодисперсними частинками аеросилу ( $\text{SiO}_2$ ), при збільшенні масової частки останніх від 0 до 2% має місце, по-перше, відносно незначне підвищення коефіцієнта теплопровідності (до  $\lambda = 0,54 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) і, по-друге, суттєве зростання модуля пружності  $E$  при розтягуванні (до  $E = 1,33 \text{ ГПа}$ ). Так, для поліетилену, наповненого ВНТ, значення  $E$  підвищується більш ніж у 6 разів.

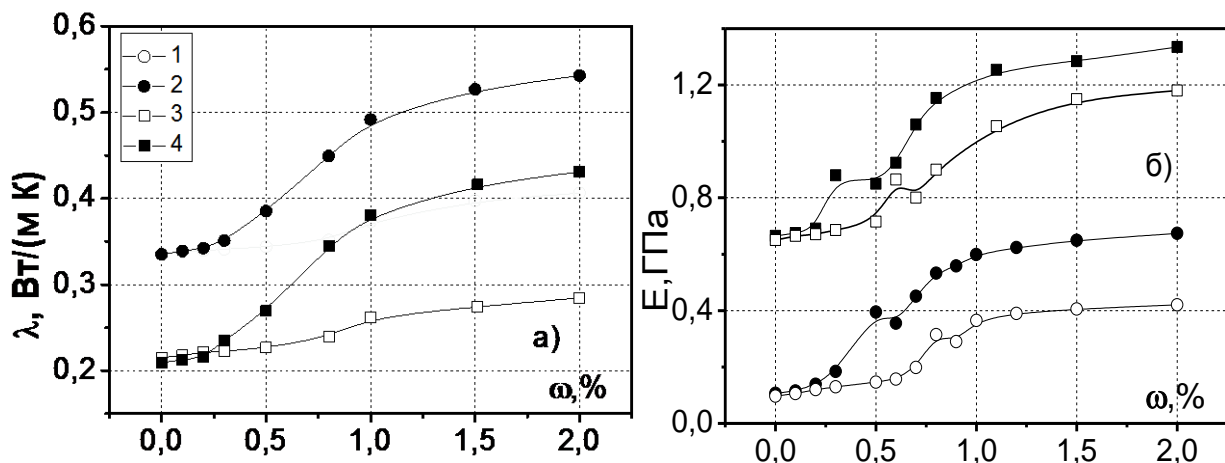


Рис. 6. Концентраційні залежності коефіцієнта теплопровідності (а) і модуля Юнга (б) композитів на основі поліетилену (1, 2) і поліпропілену (3, 4), наповнених ВНТ (2, 4) або наночастинками аеросилу (1, 3).

На основі проведеного порівняльного аналізу розглянутих методів отримання полімерних мікро- і нанокомпозитів зроблено висновок про те, що кожний з методів має досить широку область застосування. Так, метод, заснований на змішуванні компонентів у сухому вигляді, як правило, є більш прийнятним при відносно невеликих обсягах виробництва композитів, порівняно малій масовій частці наповнювачів, їх відносно невисокій вартості та ін.

Метод, заснований на змішуванні компонентів в розплаві, забезпечує кращі показники в випадку широкомасштабного виробництва композитів при наповненні полімерів високовартісними наповнювачами тощо. При цьому, чим вище значення максимальної температури експлуатації композиту, тим меншими при інших рівних умовах є переваги даного методу.

У п'ятому розділі наводяться результати досліджень щодо розроблення типоряду полімерних мікро- і нанокомпозитів для теплообмінних поверхонь різного призначення. При цьому розглядаються можливості створення двох модифікацій такого типоряду, а саме, для композиційних матеріалів, отриманих на основі методів, які базуються на змішуванні компонентів у сухому вигляді (метод I) і у розплаві полімеру (метод II). В табл. 5 наведені основні характеристики і позначення елементів даного типоряду полімерних композитів. Коефіцієнти теплопровідності матеріалів розробленого типоряду змінюються від 1,0 до 57,5 Вт/(м·К), а максимальна температура їх експлуатації може варіюватися від 390 до 470 К.

Таблиця 5. Основні характеристики і позначення розробленого типоряду полімерних композиційних матеріалів для теплообмінних поверхонь.

$\lambda$ , Вт/(м·К)	Позначення елементів типоряду матеріалів		
	Максимальна температура експлуатації матеріалу, К		
	390	425	470
1,0	A1	B1	C1
5,0	A2	B2	C2
10,0	A3	B3	C3
20,0	A4	B4	C4
25,0	A5	B5	C5
30,0	A6	B6	C6
35,0	A7	B7	C7
40,0	A8	B8	C8
45,0	A9	B9	C9
50,0	A10	B10	-
55,0	A11	B11	-
57,5	A12	-	-

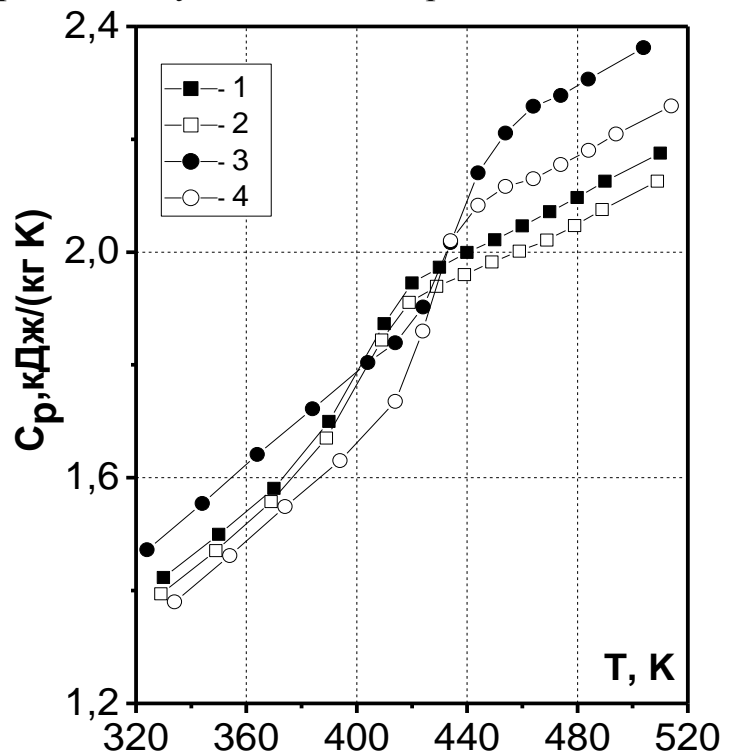


Рис. 7. Залежність від температури питомої теплоємності композитів, отриманих методом II, на основі поліметилметакрилату для  $\omega = 10\%$  при використанні різних наповнювачів: 1 – мікрочастинки алюмінію; 2 – мікрочастинки міді; 3 – ВНТ; позначення 4 відповідає полімерній матриці.

В роботі можливості створення вказаного типоряду матеріалів розглядалися з використанням матриць з частково кристалічних полімерів – поліетилену, поліпропілену і полікарбонату, і аморфного полімеру – поліметилметакрилату. Як наповнювачі застосовувалися ВНТ, а також мікрочастинки міді або алюмінію. Вміст наповнювачів змінювався від 0,2 до 10%.

Основою для визначення елементів типоряду матеріалів слугували отримані експериментальні залежності  $\lambda = f(\omega)$ , а також результати досліджень щодо

максимальних значень температури їх експлуатації. Стосовно вказаних максимальних температур, то вони пов'язані з температурами плавлення  $T_{\text{пс}}$  (склування) композитів умовою  $T_{\text{макс}}^{\text{ек}} = T_{\text{пс}} - 20^{\circ}\text{C}$ . Температура  $T_{\text{пс}}$  в свою чергу визначалася за температурними залежностями питомої теплоємності матеріалів. Згідно з одержаними експериментальними даними температури плавлення для композитів на основі частково кристалічних полімерів практично співпадають з температурами плавлення відповідних ненаповнених полімерів. Вони становлять для поліетилену 410 К, для поліпропілену – 445 К, і для полікарбонату – 490 К.

Деяко інша картина спостерігається для композитів на основі аморфного полімеру ПММА. Тут температури склування для композитів і ненаповненого полімеру не співпадають. Причому ці температури для композитів в залежності від типу наповнювача можуть бути як більші, так і менші температури склування ненаповненого полімеру. Так, для полімерів, наповнених ВНТ, температура склування перевищує її значення для полімерної матриці. При  $\omega = 10\%$  температура  $T_{\text{пс}}$  для композитів з ВНТ становить 435 К, а для матриці – 424 К. А для полімерів, наповнених мікрочастинками міді або алюмінію, температура склування є нижчою ніж для полімерної матриці. При  $\omega = 10\%$  величина  $T_{\text{пс}}$  для цих композитів дорівнює приблизно 410 К (рис. 7). Тобто композит на основі аморфного полімеру ПММА відноситься тільки до матеріалів типу А (див. табл. 5).

На основі результатів виконаних досліджень коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів при температурі  $25^{\circ}\text{C}$  було визначено їх склади, за яких значення  $\lambda$  дорівнювали відповідним заданим величинам для розробленого типоряду матеріалів. З використанням цих даних та результатів експериментів щодо максимальних температур експлуатації досліджуваних композитів було встановлено їх склади для кожного елемента типоряду. При цьому бралось до уваги те, що в кожному з груп композитів А, В, і С включаються композити, максимальна температура експлуатації яких перевищує задану для даної групи величину  $T_{\text{макс}}^{\text{ек}}$ . Відповідно групу А склали всі досліджувані композити, групу В – композити на основі поліпропілену і полікарбонату, а групу С – композити на основі полікарбонату.

Згідно з одержаними даними кожному елементу типоряду може відповідати декілька полімерних композитів. При побудові типоряду з цих композиційних матеріалів вибирався один з міркувань мінімальної загальної вартості його компонентів.

Одержані дані про склади композитів для теплообмінних поверхонь свідчать про те, що в переліку розроблених композитів відсутні полімери, наповнені мікрочастинками міді. Це пов'язано з тим, що вартість міді суттєво перевищує вартість інших наповнювачів, що розглядаються. Так, вона перевищує вартість алюмінію у 2,8 рази, а ВНТ – у 1,7 рази.

В роботі виконані експериментальні дослідження щодо визначення температурних залежностей коефіцієнтів теплопровідності композитів на основі поліетилену, поліметилметакрилату, поліпропілену і полікарбонату при використанні наповнювачів з мікрочастинок алюмінію або ВНТ. Показано, що в розглянутих температурних інтервалах, що відповідають діапазонам робочих температур цих композитів, величини зміни значень коефіцієнтів теплопровідності

композитів залежать від типу полімерної матриці і наповнювача, а також від масової частки останнього. Зокрема, встановлено, що величини зазначеної зміни є більш суттєвими при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію, ніж ВНТ і досягають близько 10%.

Для полімерних мікро- і нанокомпозитів із заданими теплопровідними властивостями проведено порівняльний аналіз даних щодо їх складів, отриманих з урахуванням і без урахування температурних залежностей коефіцієнтів теплопровідності. Встановлено, що традиційний підхід до визначення таких складів за значеннями коефіцієнтів теплопровідності композитів при температурі навколишнього середовища може призводити до неприпустимих похибок. У разі використання наповнювачів з мікрочастинок алюмінію його масові частки, визначені за значеннями  $\lambda$  при температурі навколишнього середовища, можуть бути заниженими більш ніж на 30% у порівнянні з уточненими величинами цих часток, при визначенні яких бралися до уваги температурні залежності коефіцієнтів теплопровідності композитів.

В табл. 6 і 7 наведено основні характеристики розроблених модифікацій типоряду полімерних композитів з урахуванням температурної залежності їх коефіцієнтів теплопровідності. Як видно, елементи типорядів, що відповідають різним методам отримання композиційних матеріалів, можуть суттєво відрізнятися як за типом матриці або наповнювача, так і за вмістом останнього. При цьому, якщо тип матриці і наповнювача є однаковим для двох порівнюваних методів, то методу I відповідають значно вищі величини вмісту наповнювача, ніж для методу II.

Таблиця 6. Основні характеристики і позначення розробленого для теплообмінних поверхонь типоряду полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом I

Позначення елементів типоряду матеріалів	Тип полімеру	Тип наповнювача	$\omega$ , %	Позначення елементів типоряду матеріалів	Тип полімеру	Тип наповнювача	$\omega$ , %
A1	ПЕ	Al	4,0	B6	ПК	ВНТ	7,2
A2	ПП	Al	3,9	B7	ПК	ВНТ	7,6
A3	ПП	Al	4,9	B8	ПК	ВНТ	8,1
A4	ПП	Al	7,3	B9	ПК	ВНТ	8,8
A5	ПП	ВНТ	6,5	C1	ПК	Al	4,6
A6	ПК	ВНТ	8,1	C2	ПК	Al	6,1
A7	ПК	ВНТ	7,6	C3	ПК	Al	6,9
A8	ПК	ВНТ	8,1	C4	ПК	ВНТ	6,4
A9	ПК	ВНТ	8,8	C5	ПК	ВНТ	6,8
B1	ПП	Al	2,5	C6	ПК	ВНТ	7,2
B2	ПП	Al	3,9	C7	ПК	ВНТ	7,6
B3	ПП	Al	4,9	C8	ПК	ВНТ	8,1
B4	ПП	Al	7,3	C9	ПК	ВНТ	8,9
B5	ПП	ВНТ	6,5				

Характеризуючи в цілому матеріали розробленого типоряду слід також відзначити, що вони мають високу корозійну стійкість. Це вельми важливо при

створенні широко застосовуваних теплообмінних апаратів, які експлуатуються в умовах дії агресивних середовищ. Традиційно в таких ситуаціях як матеріал для теплообмінних поверхонь застосовується нержавіюча сталь, вартість якої суттєво перевищує вартість розроблених полімерних композиційних матеріалів.

Таблиця 7. Характеристики і позначення розробленого для теплообмінних поверхонь типоряду полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом II

Позначення елементів типоряду матеріалів	Тип полімеру	Тип наповнювача	$\omega$ , %	Позначення елементів типоряду матеріалів	Тип полімеру	Тип наповнювача	$\omega$ , %
A1	ПЕ	Al	2,1	B5	ПП	ВНТ	2,8
A2	ПЕ	Al	2,8	B6	ПП	ВНТ	3,1
A3	ПЕ	Al	2,9	B7	ПП	ВНТ	3,4
A4	ПЕ	Al	4,7	B8	ПП	ВНТ	3,9
A5	ПЕ	ВНТ	3,2	B9	ПП	ВНТ	4,8
A6	ПММА	ВНТ	2,8	B10	ПП	ВНТ	6,0
A7	ПММА	ВНТ	3,1	B11	ПП	ВНТ	7,5
A8	ПММА	ВНТ	3,7	C1	ПК	Al	1,8
A9	ПММА	ВНТ	4,4	C2	ПК	Al	2,5
A10	ПММА	ВНТ	5,6	C3	ПК	Al	3,2
A11	ПММА	ВНТ	7,3	C4	ПК	ВНТ	3,0
A12	ПММА	ВНТ	8,6	C5	ПК	ВНТ	3,8
B1	ПП	Al	1,7	C6	ПК	ВНТ	5,1
B2	ПП	Al	2,1	C7	ПК	ВНТ	6,3
B3	ПП	Al	2,4	C8	ПК	ВНТ	7,5
B4	ПП	Al	3,5	C9	ПК	ВНТ	8,7

**Шостий розділ** присвячено аналізу ефективності застосування полімерних мікро- і нанокомпозитів для створення основного теплоенергетичного устаткування систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котельних установок. При цьому розглядаються системи з водогрійними теплоутилізаторами для нагрівання зворотної тепломережної води, повітрогрійними – для нагрівання дуттьового повітря, а також комбіновані теплоутилізаційні системи з водогрійними і повітрогрійними теплоутилізаторами (рис. 8). Особлива увага приділяється зіставленню характеристик теплообмінного устаткування з полімерних мікро- і нанокомпозитів та відповідних традиційних аналогів. А саме, у разі водогрійних теплоутилізаторів теплотехнічні і вартісні показники гладкотрубних теплообмінників з мікро- і нанокомпозитів порівнювалися з цими показниками для теплообмінників з пучками біметалевих оребрених труб (стальна основа – оребрення з алюмінію), гладких труб та плоско-овальних оребрених труб з нержавіючої сталі. Для повітрогрійних теплоутилізаторів проводився порівняльний аналіз характеристик теплообмінників з пакетів пластин з полімерних композитів і нержавіючої сталі та пучків труб з нержавіючої сталі з кільцевими турбулізаторами потоку (рис. 9).

Даний аналіз виконувався за умови однакових теплогідрравлічних режимів роботи теплообмінних апаратів, тобто при тих самих теплопродуктивностях, діапазонах робочих температур і тисків, витрат теплоносіїв тощо. При цьому зіставлення традиційно застосовуваних теплообмінних поверхонь і поверхонь із розглянутих композитів проводилося в широкому діапазоні зміни навантаження котлоагрегату  $Q_k$  та значень температур  $t_r^H$  відхідних газів у номінальному режимі його роботи. До того ж враховувалося, що за регламентом при зменшенні навантаження котла до 50% відбувається його переведення в номінальний режим роботи з подальшим зниженням навантаження відповідно до температури навколишнього середовища.

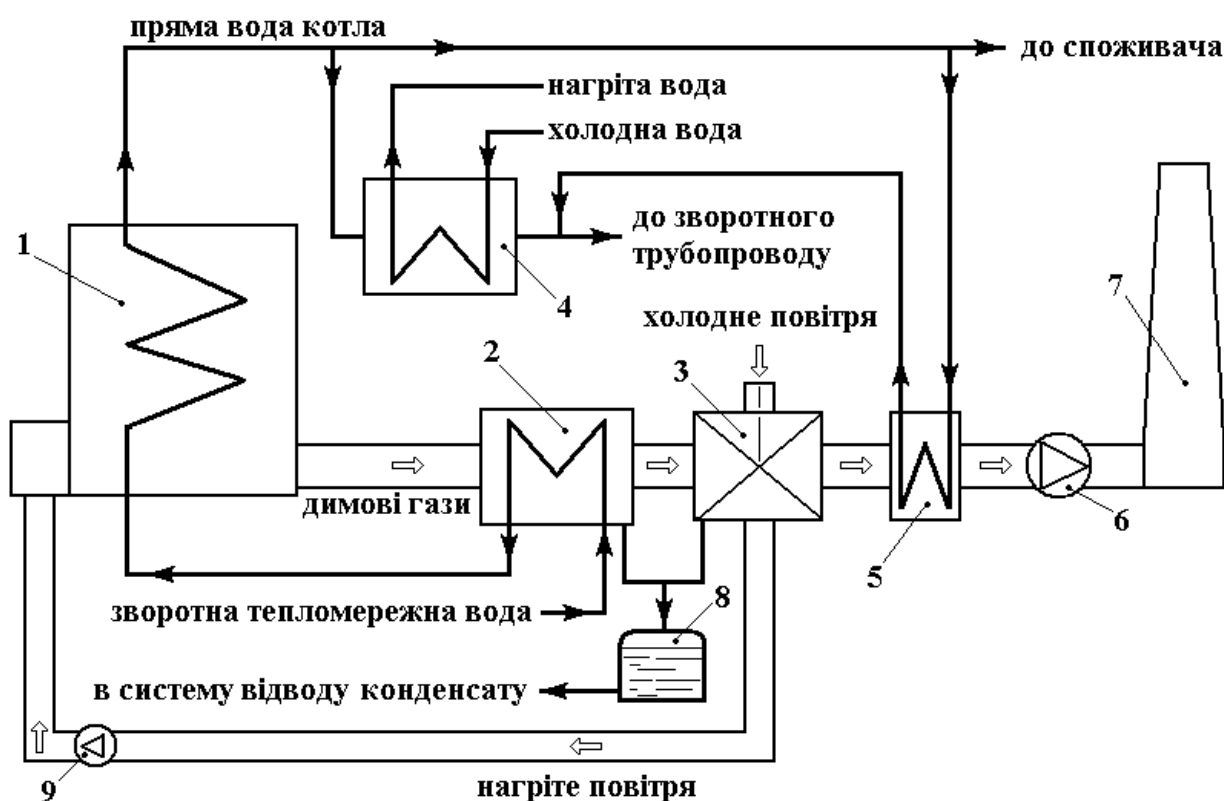


Рис. 8. Принципова схема котельної установки з комбінованою теплоутилізаційною системою для підігрівання зворотної тепломережної води та дуттьового повітря:

1 – котел; 2 – водогрійний теплоутилізатор; 3 – повітрогрійний теплоутилізатор; 4 – водоводяний теплообмінник системи гарячого водопостачання (ГВП); 5 – газопідігрівач; 6 – димосос; 7 – димова труба; 8 – збірник конденсату; 9 – вентилятор.

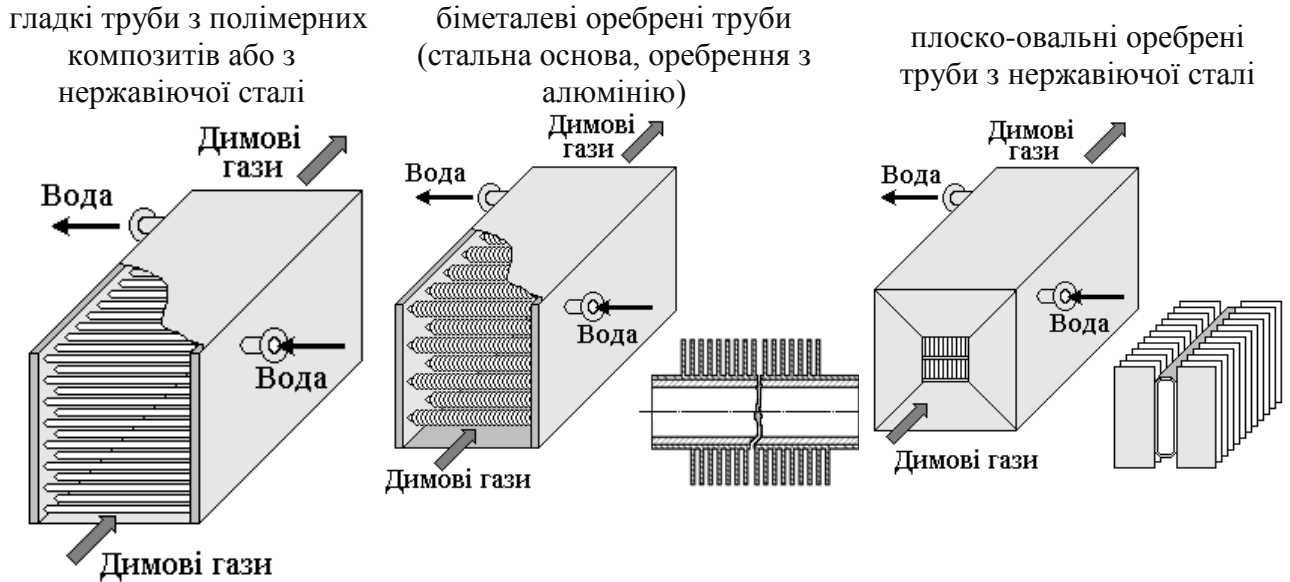
Як основні показники для порівняння ефективності теплообмінних поверхонь використовувалися такі: питома теплопродуктивність  $Q^*$ , (теплопродуктивність на одиницю маси теплообмінної поверхні), відносний об'єм  $V^*$  і собівартість  $C^*$  (об'єм і собівартість поверхні нагрівання на одиницю теплопродуктивності) тощо.

Полімерний композит, необхідний для виготовлення того чи іншого елемента теплоутилізаційної установки, вибирався, по-перше, з умови відповідності діапазону робочих температур даного елемента і, крім того, необхідні теплопровідні властивості композиту визначалися за значеннями однієї або декількох



характеристик теплообмінних апаратів, які в рамках ситуації, що розглядається, вважались визначальними. З огляду на вищевикладене, в ході досліджень особлива увага приділялася розрахункам теплового стану робочих поверхонь теплоутилізаційного устаткування.

### Водогрійні теплоутилізатори з пучками труб



### Повітрогрійні теплоутилізатори

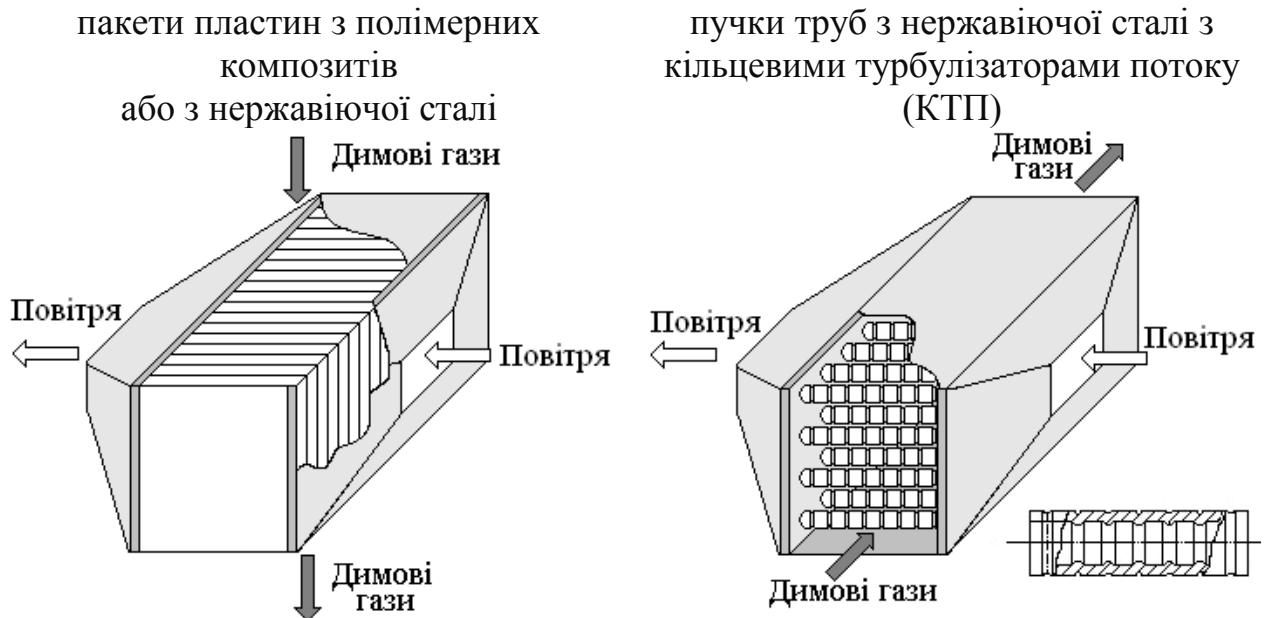


Рис. 9. Схеми теплоутилізаторів з теплообмінними поверхнями різного типу.

На рис. 10-14 наводяться характерні результати виконаних розрахункових досліджень, що відповідають таким вихідним даним для номінального режиму роботи котла:  $Q_n = 2$  МВт; коефіцієнт надлишку повітря  $\alpha^* = 1,1$ ; вологовміст на вході в теплоутилізатор  $X_{вх} = 0,135$  кг/(кг с.г.); ККД котла за нижчою теплотою

згоряння палива – 92%;  $t_r^H = (150...250 \text{ }^\circ\text{C})$ . Відносне навантаження котла  $Q_n/Q_H$  змінювалося від 30% до 100% за тепломережним графіком згідно з температурою навколишнього середовища  $t_{nc}$ .

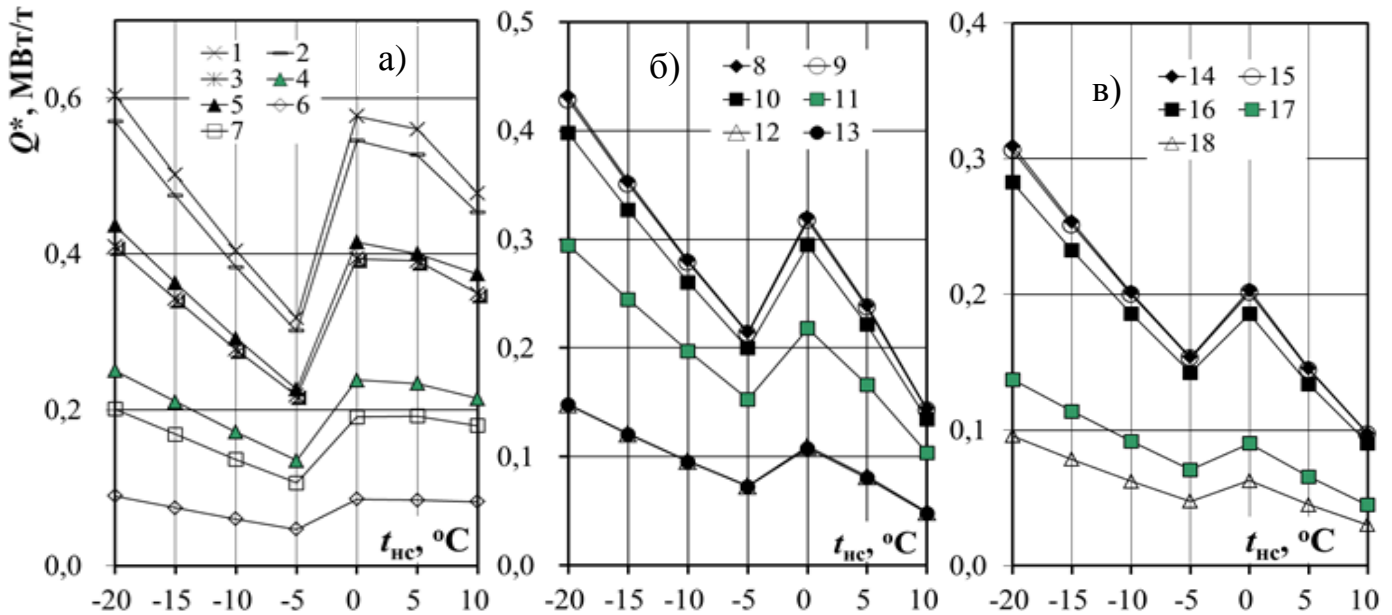


Рис. 10. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  водогрійного (а), одиночного повітрогрійного (б) теплоутилізаторів та повітрогрійного в комбінованій теплоутилізаційній системі (в) від температури  $t_{nc}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну: 1-3 – пучки труб із нанокompозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ); 4 – пучки труб із ненаповненого полімеру; 5 – пучки біметалевих оребрених труб; 6, 7 – пучки гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі; 8-10, 14-16 – пакети пластин із нанокompозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ); 11, 17 – пакети пластин із ненаповненого полімеру; 12, 18 – пакети пластин із нержавіючої сталі; 13 – пучки труб з КТП із нержавіючої сталі.

Щодо застосовуваних полімерних мікро- і нанокompозитів, то їхні коефіцієнти теплопровідності варіювалися при розрахунках в діапазоні  $0,2 - 30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Перше з вказаних значень відповідає коефіцієнту теплопровідності ненаповненої полімерної матриці, друге – нержавіючої сталі. При цьому як базові у порівняльному аналізі розглядалися значення  $\lambda$  полімерних композитів 1; 5 і  $30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

Результати виконаних розрахункових досліджень теплового стану водогрійних теплоутилізаторів показали, що максимальна температура експлуатації їхніх робочих поверхонь в усьому діапазоні зміни температури  $t_r^H$  не перевищує  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тобто вибір полімерних композиційних матеріалів має здійснюватися з елементів їх типоряду, що належать до групи А (див. табл. 7). Як видно, заданим значенням  $\lambda = 1$  і  $5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  відповідає поліетилен, наповнений 2,1% та 2,8% мікрочастинок алюмінію, а величині  $\lambda = 30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  – поліметилметакрилат, наповнений 2,8% ВНТ.

Стосовно полімерних композитів для повітрогрійного теплоутилізатора, то як свідчать результати досліджень, максимальна температура їхніх теплообмінних

поверхонь суттєво змінюється в залежності від температури  $t_r^H$  і відтак її рівень впливає на вибір необхідних композиційних матеріалів (рис. 12). Так, при  $t_r^H < 155$  °C композити з заданими значеннями  $\lambda$  мають вибиратися з групи А типоряду, при  $155$  °C  $\leq t_r^H < 200$  °C – з групи В і при  $t_r^H \geq 200$  °C – з групи С. Щодо композитів з  $\lambda = 1; 5$  і  $30$  Вт/(м·К), які відносяться до групи А, то вони ті ж самі, що і для водогрійних теплоутилізаторів. У відповідних композитах групи В матрицею слугує поліпропілен. Величина  $\lambda$ , що дорівнює 1 та 5 Вт/(м·К), забезпечується у разі його наповнення мікрочастинками алюмінію при масових частках останнього 1,7% і 2,1 %, значення  $\lambda = 30$  Вт/(м·К) – при наповненні поліпропілену 3,1% ВНТ.

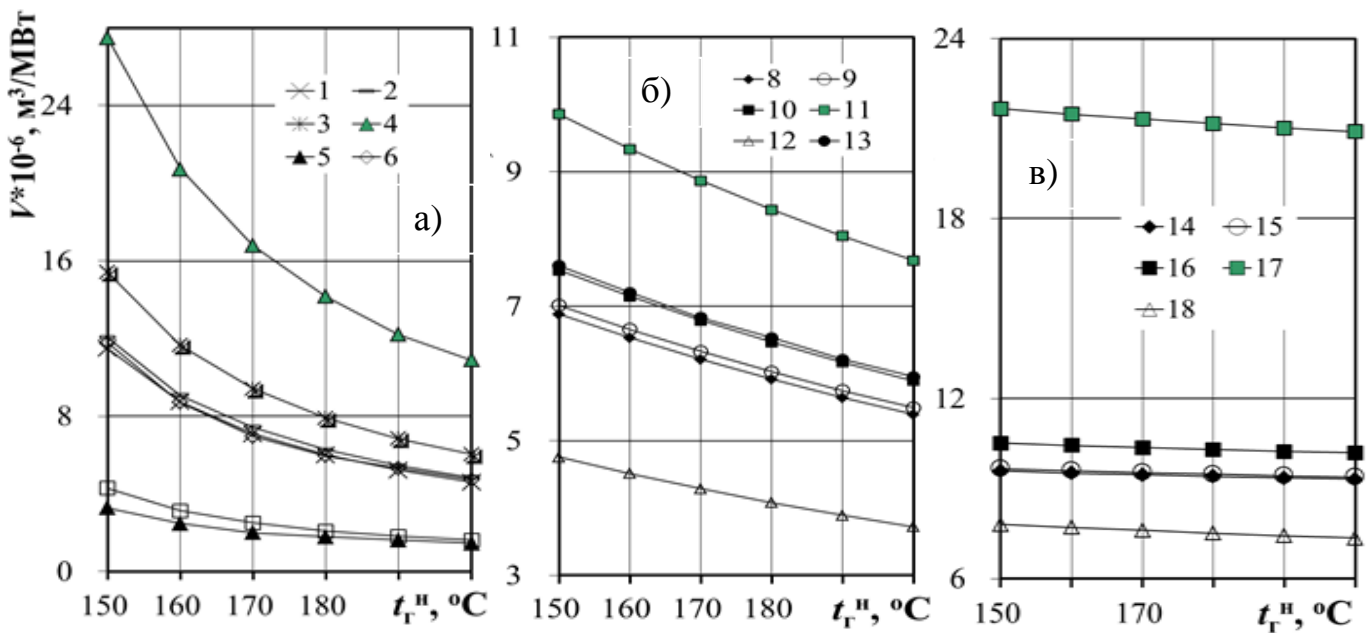


Рис. 11. Залежність відносного об'єму  $V^*$  водогрійного (а), одиночного повітрогрійного (б) теплоутилізаторів та повітрогрійного в комбінованій теплоутилізаційній системі (в) від температури  $t_r^H$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну: 1-3 – пучки труб із нанокompозитів ( $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К)); 4 – пучки труб із ненаповненого полімеру; 5 – пучки біметалевих оребрених труб; 6, 7 – пучки гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі; 8-10, 14-16 – пакети пластин із нанокompозитів ( $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К)); 11, 17 – пакети пластин із ненаповненого полімеру; 12, 18 – пакети пластин із нержавіючої сталі; 13 – пучки труб з КТП із нержавіючої сталі.

Для полімерних композитів групи С матрицею є полікарбонат, наповнений мікрочастинками алюмінію з  $\omega = 1,8\%$  і  $2,5\%$  при  $\lambda = 1$  і  $5$  Вт/(м·К), і наповнений ВНТ з  $\omega = 5,1\%$  для  $\lambda = 30$  Вт/(м·К). Рис. 10, 11, 13, 14 ілюструють основні показники водогрійного, одиночного повітрогрійного теплоутилізаторів та повітрогрійного у складі комбінованої теплоутилізаційної системи при використанні теплообмінних поверхонь із полімерних композитів та традиційно застосовуваних матеріалів. Як свідчать дані, наведені на рис. 10, для трьох вказаних теплоутилізаторів значення їх питомої теплопродуктивності  $Q^*$  у разі застосування полімерних мікро- і нанокompозитів суттєво перевищує відповідні величини для теплоутилізаторів з нержавіючої сталі, що пов'язано з її значно більшою питомою

вагою. Так, у номінальному режимі це перевищення становить 2 ... 6 разів для водогрійних теплоутилізаторів і 2,5 ... 3,2 рази – для повітрогрійних.

При цьому зміна значення  $\lambda$  полімерних матеріалів у розглянутому діапазоні має суттєво більший вплив на питому теплопродуктивність водогрійного теплоутилізатора у порівнянні з повітрогрійними.

Звертають на себе увагу також певні відмінності в характері залежності  $Q^* = f(t_{\text{hc}})$  для водогрійних і повітрогрійних теплоутилізаторів. А саме, для водогрійних теплоутилізаторів досить великі значення  $Q^*$  мають місце як при високих, так і при низьких рівнях температури  $t_{\text{hc}}$ . Що ж до повітрогрійних теплоутилізаторів, то за низьких  $t_{\text{hc}}$  спостерігається суттєво вищі (у 2,5 ... 3,2 рази) величини  $Q^*$ . Це пояснюється більшою ефективністю роботи повітрогрійних теплоутилізаторів у холодний період опалювального сезону при низьких температурах нагріваного повітря.

Стосовно рівня величини  $Q^*$  для порівнювальних теплоутилізаторів з полімерних мікро- і нанокомпозитів, то вони є найвищими для водогрійних теплоутилізаторів, дещо нижчими для одиночних повітрогрійних та найвищими для повітрогрійних у складі комбінованої теплоутилізаційної системи.

Серед важливих показників теплоутилізаційного устаткування виділяється його відносний об'єм  $V^*$ , що характеризує компактність устаткування і має особливе значення при проектуванні теплоутилізаційних систем в котельнях, обмежених за площею. Згідно з одержаними даними для всіх розглянутих теплоутилізаторів їхній відносний об'єм  $V^*$  зменшується зі зростанням рівня температур  $t_{\text{r}}^{\text{H}}$  відхідних газів у номінальному режимі. При цьому для водогрійних теплоутилізаторів значення  $V^*$  є суттєво чутливішим

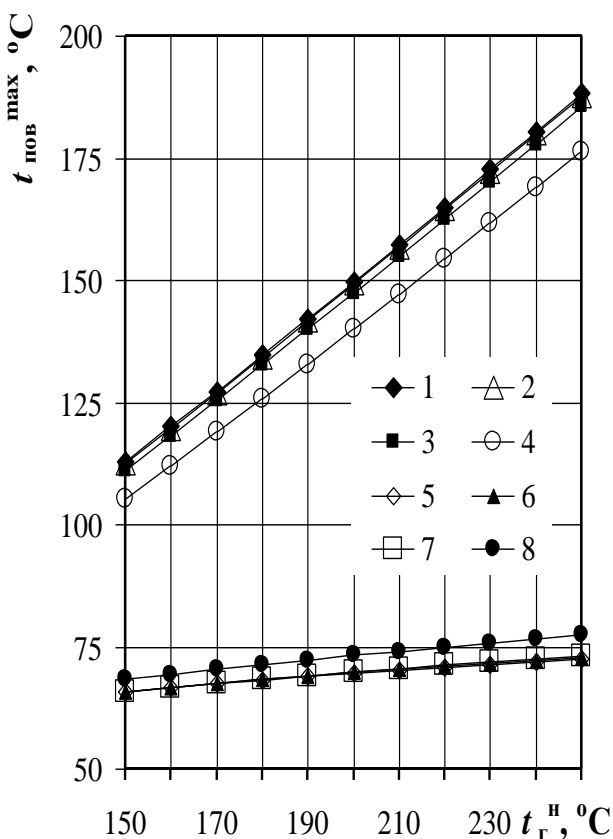


Рис. 12. Залежність максимальної температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні теплообміну із полімерних мікро- і нанокомпозитів від температури  $t_{\text{r}}^{\text{H}}$  відхідних газів котла в номінальному режимі для пластинчатого повітрогрійного одиночного теплоутилізатора (1-4) та у складі комбінованої теплоутилізаційної системи (5-8) при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності композиту: 1, 5 –  $\lambda = 30$  Вт/(м·К), 2, 6 – 5 Вт/(м·К), 3, 7 – 1 Вт/(м·К), 4, 8 – полімерна матриця з  $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К).

до зміни даної температури, ніж для повітрогрійних теплоутилізаторів. Щодо співвідношення величини  $V^*$  для теплообмінних поверхонь з мікро- і нанокомпозитів та традиційно застосовуваних матеріалів, то воно суттєво відрізняється від водогрійних і повітрогрійних теплоутилізаторів. Так, для водогрійних гладкотрубних теплоутилізаторів з полімерних композитів при  $\lambda = 5$  і  $30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  та нержавіючої сталі значення  $V^*$  практично співпадають і є значно вищими, ніж для теплообмінних поверхонь з пучками оребрених труб.

Для повітрогрійних пластинчатих теплоутилізаторів з полімерних композитів величина  $V^*$  помітно (в 1,4 рази) перевищує відповідне значення для теплоутилізаторів з нержавіючої сталі в усьому діапазоні зміни температури  $t_r^H$ .

Рис. 13-14 ілюструють результати оцінки відносної собівартості  $C^*$  теплообмінних поверхонь з полімерних композитів та традиційно застосовуваних аналогів. Дані, наведені на рис. 13, свідчать про те, що для водогрійних теплоутилізаторів досліджувані теплообмінні поверхні за зростанням їхньої відносної собівартості ранжуються таким чином: гладкотрубні пучки з полімерних нанокомпозитів, пучки біметалевих оребрених труб та плоско-овальних і гладких труб з нержавіючої сталі. Звертає на себе увагу факт суттєво нижчої (більш ніж у 3 рази) собівартості  $C^*$  для гладкотрубних пучків з полімерних композитів у порівнянні з пучками з нержавіючої сталі.

Стосовно відносної собівартості повітрогрійних теплоутилізаторів з полімерних композитів, то вона є дещо нижчою ніж для водогрійних теплоутилізаторів, що пов'язано, насамперед, з меншою компактністю останніх. Що ж до повітрогрійних одиночних теплоутилізаторів та у складі комбінованої теплоутилізаційної установки, то першій із вказаних ситуацій відповідають суттєво менші величини  $C^*$  через значно нижчі рівні температур димових газів на вході в теплоутилізатор комбінованої системи. Згідно з одержаними даними залежність  $C^* = f(t_r^H)$  для одиночного повітрогрійного теплоутилізатора характеризується наявністю ефектів різкої зміни величини  $C^*$  при певних значеннях температури  $t_r^H$

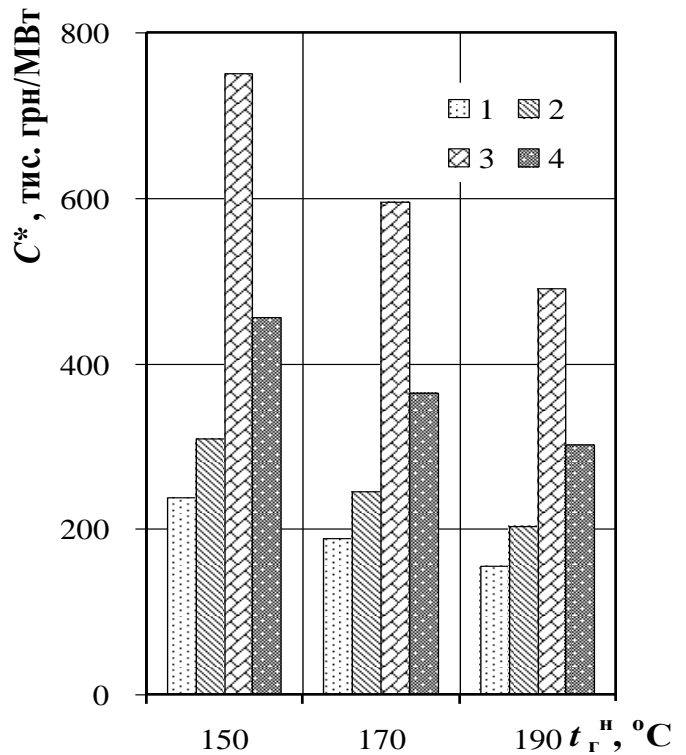


Рис. 13. Залежність відносної собівартості  $C^*$  водогрійного теплоутилізатора від температури  $t_r^H$  відхідних газів котла в номінальному режимі при застосуванні поверхонь теплообміну з різними пучками труб: 1 – із нанокомпозитів  $\lambda = 30 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , 2 – біметалевих оребрених труб; 3, 4 – із гладких труб і плоскоовальних труб з оребренням із нержавіючої сталі.

(рис. 14). Це пов'язано з переходом при даних рівнях  $t_r^H$  до інших діапазонів значень максимальних температур стінки теплоутилізаторів, а відтак, і до застосування полімерних композитів на основі інших полімерних матриць, що мають суттєво відмінні вартісні показники. Результати проведених досліджень показали також, що відносна собівартість повітрогрійних теплоутилізаторів з полімерних композитів є нижчою ніж для відповідних аналогів з нержавіючої сталі у 5-7 разів.

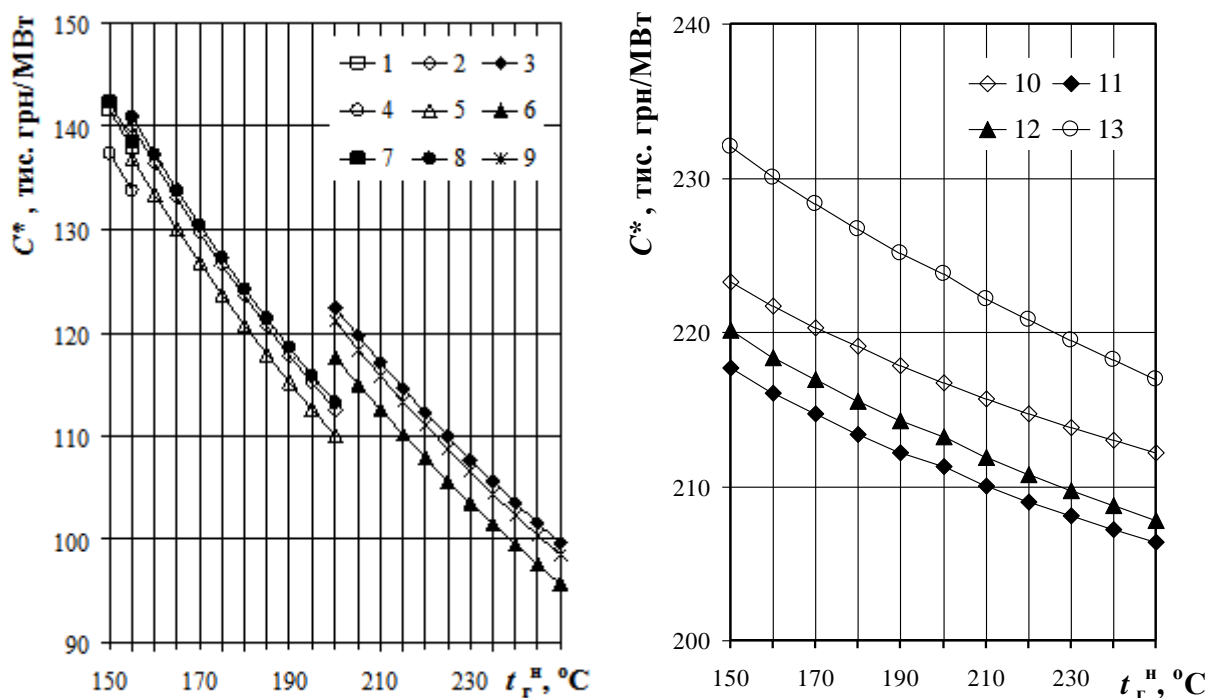


Рис. 14. Залежність від температури  $t_r^H$  відхідних газів котла в номінальному режимі відносної собівартості  $C^*$  одиночного повітрогрійного теплоутилізатора з (1-9) та у складі комбінованої теплоутилізаційної системи (10-13) для пакетів пластин з полімерних мікро- і нанокомпозитів на основі поліетилену (1, 4, 7), поліпропілену (2, 5, 8) і полікарбонату (3, 6, 9) при різних значеннях їх коефіцієнта теплопровідності: 1-3, 10 –  $\lambda = 30$  Вт/(м·К); 4-6, 11 –  $\lambda = 5$  Вт/(м·К); 7-9, 12 –  $\lambda = 1$  Вт/(м·К); 13 – ненаповнена матриця з  $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К).

У цьому розділі наводяться результати досліджень щодо порівняльного аналізу характеристик допоміжного обладнання з полімерних мікро- і нанокомпозитів та традиційно застосовуваних матеріалів для котельних установок з системами глибокої утилізації теплоти їх відхідних газів. При цьому особлива увага приділяється зіставленню показників різних типів газопідігрівачів для підсушування димових газів після теплоутилізаторів, водоводяних теплообмінників для нагрівання води різного призначення тощо. Поряд з цим розглядаються такі елементи обладнання вказаних установок, як конденсатозбірники і нейтралізатори утвореного в теплоутилізаторах конденсату, трубопроводи для його відведення, газоходи, вставні газовідвідні стволи димових труб тощо.

Щодо газопідігрівачів для підсушування димових газів з метою відвернення конденсатоутворення в димових трубах, то дослідженню підлягали їх дві модифікації – водогрійні та газогрійні. При цьому технічні рішення водогрійних газопідігрівачів були аналогічними схемам розглянутих водогрійних теплоутилізаторів, а газогрійних – схемам повітрогрійних теплоутилізаторів (див. рис. 9).

За результатами проведених розрахункових досліджень максимальна температура поверхні теплообмінників водогрійних і газогрійних газопідігрівачів суттєво залежить від температури грійного теплоносія (рис. 15). Згідно з її значенням здійснювався вибір необхідних полімерних композитів. А саме, для

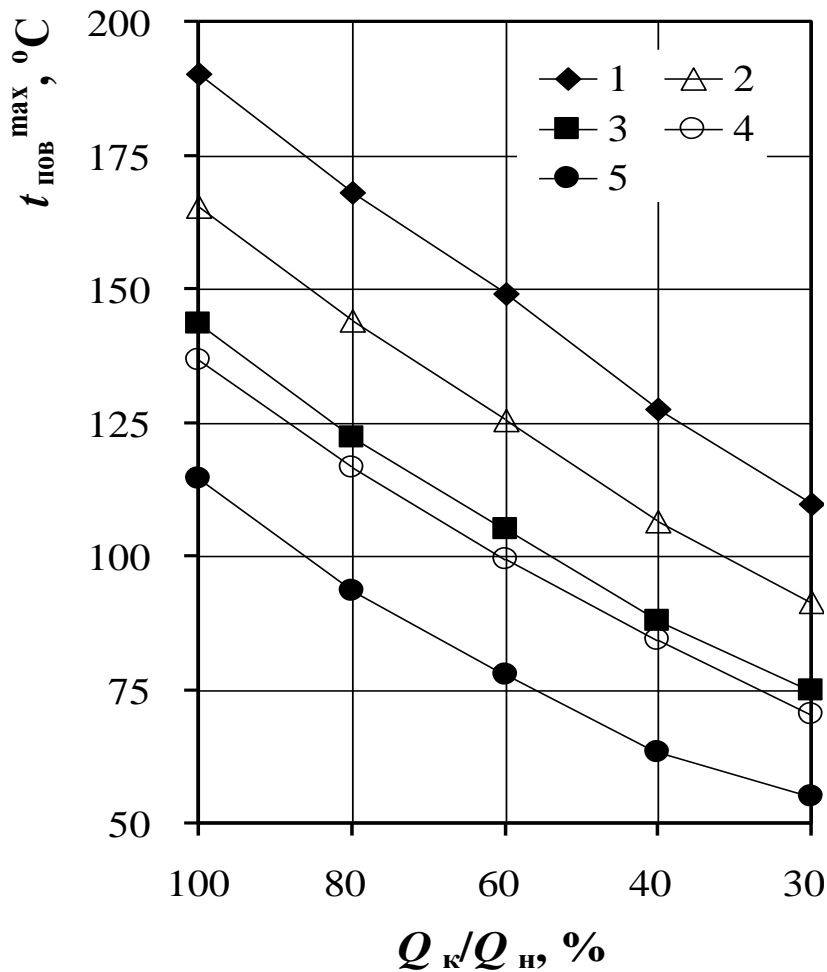


Рис. 15. Залежність максимальної температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні теплообміну із нанокompозитів для газогрійного (1-4) і водогрійного (5) підігрівачів від навантаження котла для коефіцієнта теплопровідності композиту  $\lambda = 30$  Вт/(м·К) та при різних температурах грійних теплоносіїв у номінальному режимі: 1 –  $t_{\text{гр}} = 300$  °C; 2 – 250 °C; 3 – 200 °C; 4 – 156 °C; 5 –  $t_{\text{гр}} = 115$  °C.

газогрійних газопідігрівачів, у яких грійним теплоносієм слугували відхідні гази котла або гази відібрані з його конвективної частини, при температурі  $t_{\text{гр}}$  теплоносія 155 ... 200 °C, заданим значенням коефіцієнта теплопровідності відповідали композити на основі матриці з поліпропілену, які відносяться до групи В розробленого типоряду матеріалів. При температурі  $t_{\text{гр}} > 200$  °C полімерні композити вибиралися з групи С даного типоряду. Для водогрійних газопідігрівачів, де грійним теплоносієм була пряма вода котла, вибір композиційних матеріалів здійснювався в межах групи А цього типоряду.

Результати досліджень питомої теплопродуктивності газогрійних і водогрійних газопідігрівачів показали, що за цим параметром газопідігрівачі з традиційно застосовуваних матеріалів суттєво поступаються відповідним аналогам з полімерних композитів в усьому діапазоні зміни температури навколишнього

середовища (рис. 16). При цьому значення  $Q^*$  для газопідігрівачів з нержавіючої сталі є меншим у 4-6 разів та у 2-3 рази відповідно для їх водогрійних і газогрійних модифікацій з нержавіючої сталі.

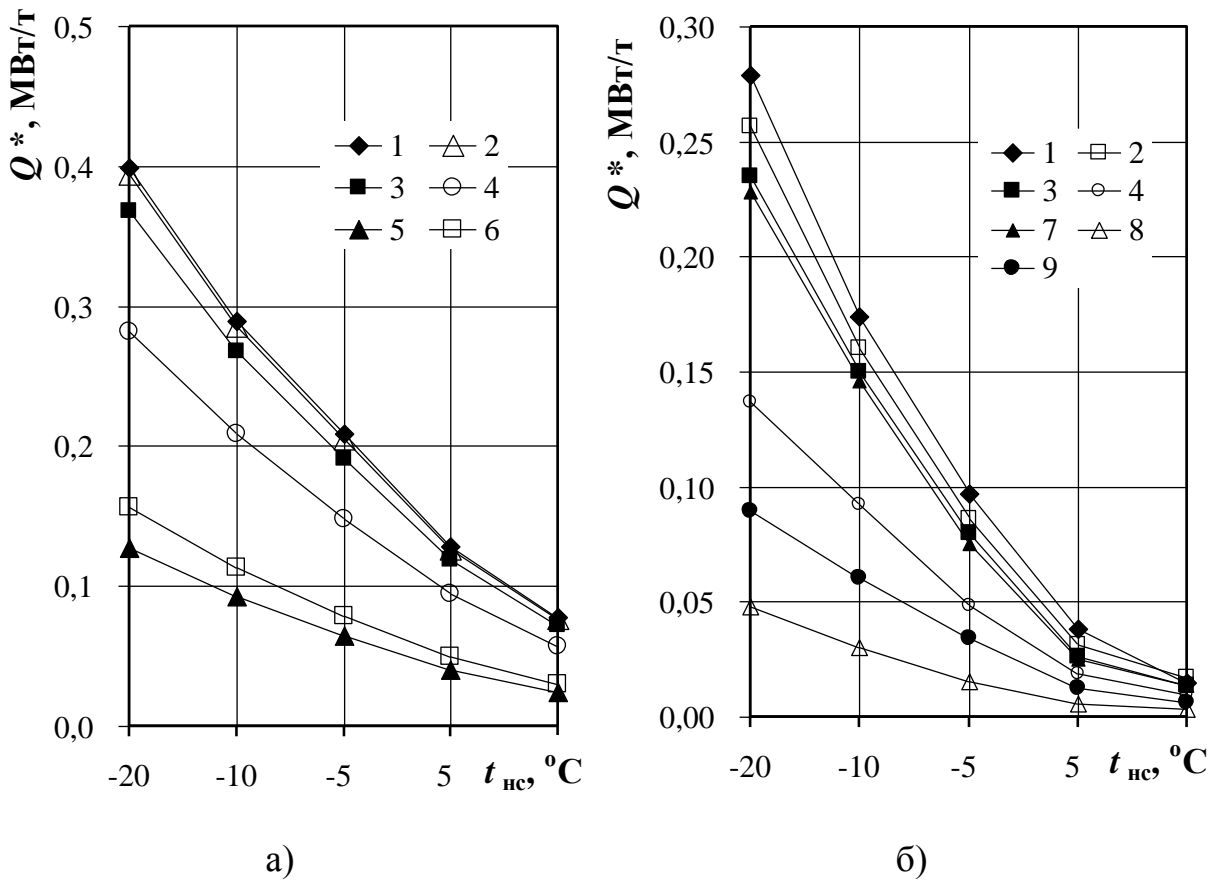


Рис. 16. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  газогрійного (а) та водогрійного (б) підігрівачів від температури навколишнього середовища  $t_{\text{nc}}$  для  $t_{\text{гр}} = 300$  °C та  $t_{\text{гв}} = 115$  °C при застосуванні різних поверхонь теплообміну: 1-3 – пакети пластин з полімерних мікро- і нанокомпозитів (з  $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К)); 4 – пакети пластин із ненаповненого полімеру; 5, 6 – пучки труб з КТП і пакети пластин з нержавіючої сталі; 7 – пучки біметалевих оребрених труб; 8, 9 – гладких труб і плоско-овальних труб із нержавіючої сталі з оребренням.

Одержані дані щодо оцінки відносної вартості  $C^*$  газопідігрівачів свідчать про те, що вона суттєво перевищує ці значення для теплообмінних поверхонь відповідних теплоутилізаторів. Так для газогрійних газопідігрівачів вказане перевищення становить 3-5 разів, що пов'язано з їх меншою тепловою ефективністю через низькі рівні температур димових газів після теплоутилізатора та необхідність забезпечення найвищих рівнів їх підігрівання при найменших навантаженнях котлоагрегату.

Щодо порівняльного аналізу відносної собівартості газопідігрівачів з різних матеріалів, то згідно з результатами виконаних розрахунків її величини у разі використання полімерних мікро- і нанокомпозитів є значно меншими ніж для



традиційно застосовуваних матеріалів. Наприклад, значення  $C^*$  при використанні даних композитів за оцінками менше ніж для нержавіючих сталей у 6-9 разів.

Результати комплексу досліджень ефективності водоводяних теплообмінників з традиційно застосовуваних матеріалів та полімерних композитів показали перспективність використання останніх для устаткування цього типу. Для прикладу на рис. 17 наведено дані щодо залежності питомої теплопродуктивності  $Q^*$  від температури грієної води на вході для різних поверхонь теплообміну. Як видно, теплообмінники з полімерних композитів з  $\lambda \geq 10$  Вт/(м·К) характеризуються суттєво більшими значеннями  $Q^*$  у порівнянні з традиційними аналогами. При чому вказана перевага стає більш значною зі зростанням початкової температури грієної води  $t_{\text{ГВ}}^{\text{ВХ}}$ .

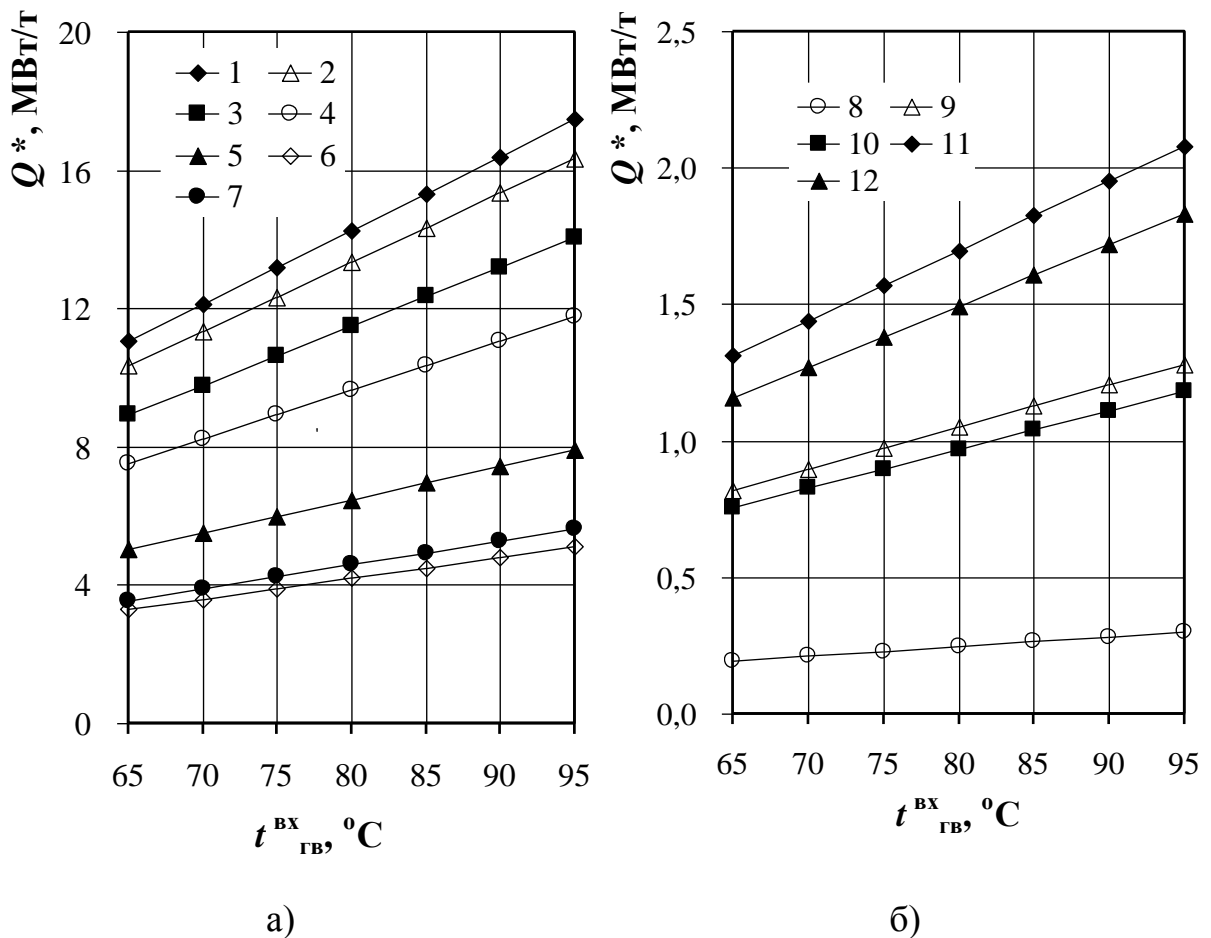


Рис. 17. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  водоводяного теплообмінника від початкової температури грієної води  $t_{\text{ГВ}}^{\text{ВХ}}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну: а) пакети пластин: 1-6 – із нанокompозитів (з  $\lambda = 50, 40, 30, 20, 10, 5$  Вт/(м·К)); 7 – із нержавіючої сталі; б) 8 – пакети пластин із ненаповненого полімеру; 9, 10 – пучки труб з КТП та гладкотрубні пучки із нержавіючої сталі; 11, 12 – пучки труб з КТП та гладкотрубні пучки із латуні.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено загальні положення теплофізики створення полімерних мікро- і нанокомпозитів для елементів теплоенергетичного устаткування і на цій основі виконано системні дослідження їхніх теплофізичних властивостей, механізмів кристалізації та теплотехнічних характеристик відповідного устаткування і аналогів з традиційно застосовуваних матеріалів.

2. Виконано комплекс експериментальних і теоретичних досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів для широкого класу полімерних матриць і наповнювачів. При цьому:

а) стосовно модифікації композитів для теплообмінних поверхонь на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату і поліметилметакрилату при їх наповненні ВНТ або мікрочастинками алюмінію чи міді в діапазоні зміни масової частки наповнювача від 0,2 до 10%:

- одержано експериментальні концентраційні залежності коефіцієнтів теплопровідності матеріалів і дано їх інтерпретацію на основі теорії перколяції; встановлено можливість отримання полімерних композитів з відносно високими теплопровідними властивостями, до  $\lambda = 57,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , при порівняно невеликому вмісті наповнювача (до 10%);

- побудовано експериментальні залежності питомої теплоємності досліджуваних матеріалів від температури і, зокрема, показано, що для композитів на основі частково кристалічних полімерів (поліетилену, поліпропілену, полікарбонату) вміст наповнювача практично не впливає на температуру плавлення композитів;

- експериментально визначено значення питомої теплоти кристалізації  $q_{\text{кр}}$  досліджуваних полімерних композитів у широкому діапазоні зміни швидкості їх охолодження з розплаву (від 0,5 до 20 К/хв);

б) для низькотеплопровідних модифікацій композитів на основі поліетилену і поліпропілену при їх наповненні ВНТ, оксидом кремнію та наночастинками технічного вуглецю:

- отримано експериментальні залежності  $\lambda = f(\omega)$  та показано, що при збільшенні масової частки наповнювача до 2 % має місце відносно незначне підвищення коефіцієнта теплопровідності композитів (до  $\lambda = 0,54 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) при суттєвому зростанні модуля пружності  $E$  при розтягуванні (більш ніж у 6 разів), що необхідно для трубних конструкцій різного призначення;

- виконано дослідження з аналізу правомірності використання для прогнозування теплопровідних властивостей композитів різних моделей теплопровідності – моделей теорії ефективного середовища (модель Максвелла та модифікована модель Бругемана) і моделей теорії перколяції (Кіркпатрика і Маклахлана); встановлено, що відповідне адекватне прогнозування в усьому діапазоні вмісту наповнювачів забезпечується лише при застосуванні перколяційних моделей.

3. Стосовно розроблених полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів для теплообмінних поверхонь (пункт 2 а) на основі експериментально одержаних екзодерм кристалізації встановлено її механізми для двох стадій структуроутворення в широких межах зміни масової частки наповнювача і швидкості охолодження композитів з розплаву:

- на початковій стадії кристалізації (стадії нуклеації) за результатами розв'язку рівняння нуклеації показано наявність двох механізмів структуроутворення – двохвимірною (площинною) і трьохвимірною (об'ємною) при деякому переважанні останнього для всіх досліджуваних композитів;

- для другої стадії кристалізації (стадії кристалізації в усьому об'ємі композиту) дослідження виконано в припущенні наявності двох механізмів кристалоутворення, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці, другий – з кристалізацією, в якій роль її центрів відіграють частинки наповнювача; згідно з аналізом, виконаним за рівняннями Колмогорова-Аврами, показано, що на даній стадії механізми кристалізації суттєво залежать від типу полімерної матриці і наповнювача, його масової частки та швидкості охолодження композиту.

4. Виконано порівняльний аналіз методів одержання полімерних мікро- і нанокомпозитів, які базуються на змішуванні компонентів в сухому вигляді (метод I) та в розплаві полімеру (метод II), щодо теплофізичних властивостей і механізмів кристалізації композиційних матеріалів для теплообмінних поверхонь:

- проведено зіставлення теплопровідних властивостей, питомої теплоємності та теплоти кристалізації для композитів, отриманих вказаними методами; показано, зокрема, що застосування методу II забезпечує одержання полімерних композитів з вищими теплопровідними властивостями, ніж використання методу I, зважаючи на більшу рівномірність розподілення наповнювача в полімерній матриці для методу II;
- виконано порівняння механізмів кристалізації композитів для методів I і II та встановлено факт певної схожості цих механізмів за винятком процесів кристалізації на частинках наповнювачів;
- зроблено висновок про в цілому більшу перспективність застосування методу II, який забезпечує кращі показники у разі широкомасштабного виробництва композитів, порівняно високої масової частки наповнювачів, їхньої відносно високої вартості тощо; визначено також межі раціонального використання методу I за певних спеціальних умов.

5. Для виготовлення теплообмінних поверхонь різного призначення з максимальною температурою експлуатації, що знаходиться в межах 390 ... 470 К, розроблено два типоряди полімерних мікро- і нанокомпозитів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату і поліметилметакрилату, наповнених ВНТ або мікрочастинками алюмінію. Перша модифікація типоряду відповідає застосуванню для одержання композитів методу I та їх коефіцієнтам теплопровідності, що змінюються від 1,0 до 45 Вт/(м·К). Друга модифікація пов'язана із застосуванням методу II і характеризується коефіцієнтами теплопровідності композитів в діапазоні 1,0 - 57,5 Вт/(м·К).

6. Виконано аналіз ефективності застосування полімерних мікро- і нанокомпозитів розробленого типоряду для теплообмінних поверхонь водогрійних теплоутилізаторів опалювальних котельних установок з системами глибокої утилізації теплоти відхідних газів. При цьому:

- проведено дослідження теплового стану робочих поверхонь теплоутилізаторів в діапазоні зміни температури  $t_r^H$  відхідних газів котла в номінальному режимі 150...250 °С і на цій основі здійснено вибір полімерних композитів з базовими значеннями коефіцієнтів теплопровідності 1; 5 і 30 Вт/(м·К) з групи А типоряду, що відповідає максимальній температурі їх експлуатації  $\approx 115$  °С;
- за показниками питомої теплопродуктивності, відносного об'єму і собівартості у широкому діапазоні зміни навантаження котлоагрегату та температури відхідних газів у номінальному режимі виконано порівняльний аналіз гладкотрубних водогрійних теплоутилізаторів з полімерних композитів групи А їх типоряду та традиційно застосовуваних теплообмінників з пучками біметалевих оребрених труб (стальна основа – оребрення з алюмінію), гладких та плоскоовальних оребрених труб з нержавіючої сталі;
- показано, зокрема, що у разі застосування полімерних мікро- і нанокомпозитів питома теплопродуктивність  $Q^*$  теплоутилізаторів перевищує відповідні величини для

теплоутилізаторів з нержавіючої сталі у номінальному режимі в 2-6 разів; за оцінками відносної собівартості теплоутилізаторів з композиційних матеріалів встановлено, що вона є більш ніж у 3 рази нижчою у порівнянні з пучками труб з нержавіючої сталі.

7. Здійснено теплофізичне обґрунтування вибору полімерних мікро- і нанокомпозитів для повітрогрійних конденсаційних теплоутилізаторів котельних установок:

- виконано розрахунковий аналіз температурних режимів поверхонь теплообміну теплоутилізаторів, за результатами якого встановлено, що вибір необхідних полімерних композитів залежить від температури відхідних газів. А саме при  $t_{\Gamma}^H < 155$  °С вони мають вибиратися з групи А типоряду, при  $155 \leq t_{\Gamma}^H < 200$  °С – з групи В, що відповідає максимальній температурі експлуатації  $t_{\max}^{\text{ек}} \approx 150$  °С і при  $t_{\Gamma}^H \geq 200$  °С – з групи С з температурою  $t_{\max}^{\text{ек}} \approx 195$  °С;

- проведено порівняльний аналіз теплотехнічних і вартісних характеристик пластинчатих теплоутилізаторів з пропонувананих полімерних мікро- і нанокомпозитів груп А, В, і С типоряду і традиційних аналогів, що компонуються пакетами пластин або пучками труб з нержавіючої сталі з кільцевими турбулізаторами потоку;

- встановлено, що питома теплопродуктивність  $Q^*$  повітрогрійних теплоутилізаторів з полімерних композитів є більшою від її значень для теплоутилізаторів з нержавіючої сталі у 2,5...3,2 рази; при цьому їх відносна собівартість дещо нижча, ніж для водогрійних теплоутилізаторів;

8. Одержано дані щодо умов раціонального застосування полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів для теплообмінних поверхонь комбінованих теплоутилізаційних систем з нагріванням зворотної тепломережної води та дуттьового повітря. При цьому:

- згідно з результатами визначення максимальних температур експлуатації робочих поверхонь водогрійного і повітрогрійного теплоутилізаторів вказаної комбінованої системи обґрунтовано застосування полімерних композитів з групи А їх типоряду;

- виконано порівняльний аналіз теплотехнічних і вартісних характеристик повітрогрійних одиночних теплоутилізаторів і у складі комбінованої системи та показано, що рівень питомої теплопродуктивності  $Q^*$  для перших з них є помітно вищим, а питомої собівартості – дещо нижчим.

9. Обґрунтовано вибір полімерних мікро- і нанокомпозитів для елементів допоміжного обладнання котельних установок з системами глибокої утилізації теплоти їхніх відхідних газів:

- а) стосовно газопідігрівачів для підсушування димових газів з метою відвернення конденсатуутворення в димових трубах встановлено залежність їх максимальної температури від температури грійних теплоносіїв, навантаження котла тощо; за результатами цих досліджень для водогрійної і газогрійної модифікації газопідігрівачів здійснено вибір необхідних полімерних композитів з груп В і С їх типоряду; виконано зіставлення теплотехнічних показників газопідігрівачів з композиційних і традиційно застосовуваних матеріалів, яке показало, що останні суттєво поступаються відповідним аналогам з полімерних композитів;

б) для водоводяних теплообмінників з традиційно застосовуваних матеріалів та полімерних композитів виконано комплекс досліджень з аналізу їх теплової ефективності, який засвідчив перспективність використання розроблених композиційних матеріалів з групи А їх типоряду для устаткування даного типу;

в) стосовно таких елементів котельних установок, як конденсатозбірники і нейтралізатори утвореного в теплоутилізаторах конденсату, газоходи, вставні газовідвідні стволи димових труб тощо, запропоновано застосування певних типів розроблених полімерних композиційних матеріалів на основі аналізу умов їх експлуатації щодо теплового режиму, дії агресивних середовищ тощо.

10. Результати проведених досліджень впроваджено у ТОВ «СВ Кліматехніка» (м. Миколаїв, Миколаївської обл.), фермерському господарстві «Орфей» (с. Дмитрівка, Березанського р-ну, Миколаївської обл.), у ТОВ «Рубіжанський трубний завод» (м. Рубіжне, Луганської обл.) та ТОВ «Калуський трубний завод» (м. Калуш, Івано-Франківської обл.).

### УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА ІНДЕКСИ

$a_m$  – приведений параметр нуклеації;  $C^*$  – відносна собівартість поверхонь теплообміну (на одиницю їх теплопродуктивності);  $c_p$  – питома масова теплоємність;  $f$  – відносна частка механізму кристалізації, пов'язаного із кристалізацією на флуктуаціях густини полімерної матриці;  $K_m$  – приведений транспортний бар'єр;  $K_n$  – ефективна константа швидкості;  $m$  – безрозмірний параметр форми;  $n$  – псевдопараметр форми;  $Q$  – теплопродуктивність;  $Q^*$  – питома теплопродуктивність (на одиницю маси теплообмінної поверхні);  $Q_{п}$ ,  $Q_{п}^{min}$  – поточне і мінімальне значення теплового потоку;  $q_{кр}$  – питома теплота кристалізації;  $t$  – температура;  $T$  – абсолютна температура;  $\Delta T$  – температурний інтервал кристалізації;  $T_N$ ,  $T_K$  – температура початку і закінчення кристалізації;  $T_M$  – температура розплаву, яка відповідає максимальному значенню теплового потоку;  $T_{пс}$  – температура плавлення (склування);  $V^*$  – відносний об'єм поверхні теплообміну (на одиницю її теплопродуктивності);  $V_t$  – швидкість охолодження;  $\alpha$  – відносна об'ємна частка кристалічної фази;  $\Delta\lambda$  – відмінності коефіцієнтів теплопровідності композитів, які отримані з використанням методів, оснований на змішуванні компонентів у розплаві полімеру і у сухому вигляді;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності;  $\tau$  – приведений час;  $\omega$  – масова частка наповнювача; ВНТ – вуглецеві нанотрубки; КТП – кільцеві турбулізатори потоку; ПЕ – поліетилен; ПК – полікарбонат; ПММА – поліметилметакрилат; ПП – поліпропілен; *індекси*:  $v_x$  – вхід;  $г$  – гази;  $гг$  – грійні гази;  $гв$  – грійна вода;  $к$  – котел;  $max$  – максимальний;  $min$  – мінімальний;  $n$  – номінальний;  $нс$  – навколишнє середовище;  $пов$  – повітря.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Динжос Р.В., Прокопов В. Г., Меранова Н.О., Шевчук С. И. Анализ эффективности использования полимерных микро-и нанокомпозитов для газовой теплообменных аппаратов. Технологические системы. 2017. №3. С. 21-28. (н.б. *Index Copernicus*). (Внесок здобувача: участь у

*постановці задачі, виборі полімерних композиційних матеріалів та аналізі результатів дослідження).*

2. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние типа полимерной матрицы на теплофизические свойства и структурообразование полимерных нанокомпозитов. Технологические системы. 2016. №3. С. 49-59. (н.б. *Index Copernicus*). (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів).
3. Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Лисенков Е.А. Особенности теплопроводности композитов на основе термопластичных полимеров та частинок алюминию. Журнал нано- та електронної фізики. 2015. Т. 7, № 3. С. 03022-1 03022-5. (н.б. *Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus*). (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у експериментальних дослідженнях та аналізі їх результатів).
4. Динжос Р.В., Лисенков Е.А., Фиалко Н.М. Моделирование теплопроводности полимерных композитов на основе полиметилметакрилату з різними типами наповнювачів. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2015. № 6. С. 21 - 24. (н.б. *Scopus, CrossRef, Index Copernicus, American Chemical Society*). (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментів, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
5. Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Лисенков Е.А. Анализ теплопроводности полимерных нанокомпозитов наповнених вуглецевими нанотрубками та технічним вуглецем. Журнал нано- та електронної фізики. 2014. Т. 6. № 1. С. 01015-1 – 01015-6. (н.б. *Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus*). (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментів, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
6. Динжос Р.В., Фиалко Н.М. Теплофизические параметры полимерных нанокомпозитов с анизометрическим наполнителем. *Сборник научных трудов SWorld. Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития*. 2013. Т.7. С. 25-35. (РИНЦ). (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментів, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
7. Динжос Р.В., Рехтета М.А., Привалко Е.Г. Вплив морфології на кінетику плавлення нанокомпозитів. *Український фізичний журнал*. 2007. Т. 52. №9. С. 873-881. (н.б. *Scopus*). (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментів, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
8. Фиалко Н.М., Навродская Р.О., Динжос Р.В., Меранова Н.О., Шевчук С. І. Ефективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для теплообмінних апаратів газо-газового типу. *Промышленная теплотехника*. 2017. №5. С. 12-18. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, виборі полімерних композиційних матеріалів, аналізі і узагальненні результатів).
9. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О., Навродская Р.А. Теплопроводность полимерных микро- и нанокомпозитов на основе полиэтилена при различных методах их получения. *Промышленная теплотехника*. 2017. №4. С. 21-25. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментів і узагальненні результатів).

10. Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и нанокомпозиты как объекты теплофизических исследований для элементов теплоэнергетического оборудования. *Промышленная теплотехника*. 2017. №2. С. 36-45. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментів та аналізі їх результатів).
11. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокомпозиционных материалов. *Промышленная теплотехника*. 2016. №1. С. 5-14. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментів та аналізі їх результатів).
12. Фиалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. *Промышленная теплотехника*. 2015. №7. С. 172-175. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментів та аналізі їх результатів).
13. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Теплофизические свойства низкотеплопроводных полимерных нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. *Промышленная теплотехника*. 2015. №6. С. 5-14. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментів та аналізі їх результатів).
14. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Теплофизические характеристики высокотеплопроводных полимерных микро- и нанокомпозитов. *Промышленная теплотехника*. 2015. №5. С. 5-15. (Внесок здобувача: участь у розробці типоряду полімерних композитів, проведенні експериментів та аналізі їх результатів).
15. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на их теплофизические свойства. *Промышленная теплотехника*. 2015. №4. С. 5-12. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів).
16. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Структурообразование полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната в процессах их кристаллизации. *Промышленная теплотехника*. 2015. №3. С. 5-15. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, плануванні експерименту та аналізі його результатів).
17. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Теплофизические свойства полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната. *Промышленная теплотехника*. 2015. №2. С. 12-18. (Внесок здобувача: : участь у постановці задачі, плануванні експерименту та аналізі його результатів).
18. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А., Навродская Р.А. Моделювання структурної релаксації в області склування композиційних полімерних матеріалів, наповнених вуглецевими нанотрубками. *Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології*. 2015. Вип. 21. С. 100-108. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експерименту, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).

19. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Рехтета М.А., Махровський В.М. Аналіз теплофізичних властивостей полімерних наноккомпозитів на основі поліпропілену. *Збірник наукових праць національного університету кораблебудування*. 2015. №2. С. 35-40. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експерименту, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
20. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М. Вплив технології виготовлення та типу наповнювача на теплофізичні властивості наноккомпозитів на основі поліпропілену. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т.5 (103). С. 56-62. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експерименту, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
21. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А., Рехтета М.А.. Кинетика неізотермической кристаллизации композиции полиэтилен/ поликарбонат. *Вісник НУК імені адмірала Макарова*. 2014. №1. <http://dx.doi.org/10.15589/evn20140102>. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експерименту, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
22. Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М., Клепко В.В. Вплив методу введення наповнювача на теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів та вуглецевих нанотрубок. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т.12, №4. С. 446-453. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експерименту, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
23. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Рехтета М.А., Привалко Е.Г. Теоретичний аналіз теплофізичних характеристик та термопружної поведінки наноккомпозитів на основі аеросилу. *Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування*. 2013. №2. С. 64-69. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експерименту, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).
24. Привалко Е.Г., Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Ващук А.В. Метод диференційної сканувальної калориметрії для вивчення механізму структурування наноккомпозитів на основі карбонатотрубок. *Вісник Національного авіаційного університету*. 2013. Т.55, №2. С. 214-218. (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментів та аналізі їх результатів).
25. Дінжос Р.В., Лобков С.В., Рехтета М.А., Привалко Е.Г. Релаксація ентальпії в циклі охолодження полімерної композиції полівініліденфторид та допований поліанілін. *Полімерний журнал*. 2010. Т.34. №2. С. 36-40. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів).
26. Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Привалко Е.Г. Механізм та кінетика неізотермічної кристалізації наноккомпозитів на основі поліпропілену. *Фізика конденсованих високомолекулярних систем: Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету*. 2009. Вип.13. С. 77-82. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів).



27. Дінжос Р.В., Корсканов В.В., Клепко В.В., Карпова І.Л., Рехтета М.А. Вплив карбонанотрубок на кінетику ентальпійної релаксації при склуванні полістиролу. *Полімерний журнал*. 2009. №4. С. 311-314. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів).
28. Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Привалко Е.Г., Привалко В.П. Неізотермічна кристалізація нанокомпозитів на основі поліаміду 6. *Полімерний журнал*. 2007. Т. 29., №4. С. 264-269. (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів).
- Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**
29. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Навродська Р.А. Вплив наповнювача на кінетику кристалізації та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитів. X Міжнародна наукова конференція «Проблеми теплофізики та теплоенергетики». — Київ: Інститут технічної теплофізики НАН України, 23-25 травня, 2017. — с. 67.
30. Фіалко Н.М., Дінжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Матеріали ІХ Міжнародної конференції «Проблеми промислової теплотехніки» (20-23 октября 2015). — 2015. — Київ. С. 20.
31. Dinzhos R.V., Fialko N.M. Thermal conductivity of metal-containing polymer nanocomposite materials. V International research and practice conference "NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS" Nano-2017 (23 - 26 august 2017). - Chernivtsi: Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University. — с. 378.
32. Дінжос Р.В., Махровский В.М., Фіалко Н.М., Шеренковський Ю.В. Особенности кристаллизации полимерных нанокомпозитных материалов на основе поликарбоната. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології обладнання для їх обслуговування СЕУТТОО-2015» (24-25 вересня 2015). — 2015. — Херсон. — с. 181-182.
33. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Махровский В.М., Навродська Р.О. Особенности моделирования структурной релаксации в области склувания полимерных нанокомпозиционных материалов. Международная научно-практическая конференция «Современные энергетические установки на транспорте, технологии и оборудование для их обслуживания СЭУТТОО-2017». — 2017. — Херсон. — 415 с.
34. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Махровский В.М. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомпозитів, наповнених алюмінієм Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми фізико-математичної освіти і науки». — Київ: Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, 25-26 травня, 2017. — с. 24-26.
35. Dinzhos R.V., N.M.Fialko, V.M. Makhrovskiy The influence of manufacturing technology and type of filler on thermal properties of nanocomposites based on polypropylene. VII international conference "Physics of liquid matter: modern problems" (27-30 May 2016). — Kyiv. — 2016. — P.167.

36. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Шеренковий Ю.В. Особенности теплопроводности полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми механіки та фізики конденсованого стану речовини» (17-19 вересня 2015). — 2015. — Миколаїв. — с. 25-26.
37. Dinzhos R.V., Fialko N.M., Makhrovskiy V.M. Analysis thermophysical parameters of polymer based on polypropylene nanocomposites and carbon nanotubes. Physics of liquid matter: modern problems: VI international conference (23-27 May 2014). Kyiv. 2014. P.131.
38. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Рехтета М.А., Махровський В.М. Вплив геометрії наповнювача на теплопровідності полімерних композитів. Теоретичні проблеми та прикладні аспекти сучасної технічної фізики: матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції (16-17 жовтня 2014 р.). Миколаїв. 2014. С.10-11.
39. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М. Теоретичний аналіз теплофізичних характеристик та термопружної поведінки нанокомпозитів з ізометричним наповнювачем. Сучасні проблеми фізико-математичних наук та підготовка фахівців у цій галузі: тези доповідей XIV Всеукраїнської науково-методичної конференції (12-14 вересня 2013 р.), Миколаїв. 2013. С. 70.
40. Дінжос Р.В., Привалко Е.Г. Кінетика неізотермічної кристалізації нанокомпозитів на основі поліпропілену. Сучасні проблеми природничих наук та підготовка фахівців: Тези доповідей XI Міжнародної науково-методичної конференції (20-22 вересня 2007). — Миколаїв: Миколаївський державний університет ім. В.О. Сухомлинського, 2007. — С. 60.
41. Усенко А.А., Корсканов В.В., Карпова И.Л., Титов Г.В., Дінжос Р.В., Шевченко Ю.В. Кинетика кристаллизации нанокомпозитов на основе полипропилена и карбонанотрубок. VI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании" (21-24 сентября 2010). — Иваново, Россия, 2010. — С. 122.
42. Дінжос Р.В., М.А. Рехтета, М.В. Клименко Механізм та кінетика структуроутворення нанокомпозитів на основі карбонанотрубок. Тези доповідей XIII Всеукраїнської науково-методичної конференції «Сучасні проблеми фізико-математичних наук та підготовка фахівців у цій галузі» (15-17 вересня 2011). — Миколаїв. —2011. — С. 79.
43. Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Махровський В.М. Механізм структуроутворення нанокомпозитів на основі ПЕО та лапоніту // Матеріали II Всеукраїнської науково-технічної конференції «Теоретичні проблеми та прикладні аспекти сучасної технічної фізики» (26-27 вересня 2012): Миколаїв. — 2012, С. 13-15.

***Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

***Патенти:***

44. Патент на корисну модель №76626, (UA) Україна, МПК, В28С 5/46. Установка для диспергування складових композиційних полімерних матеріалів. Гуйтур В.І., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. // опубл. 10.01.2013, бюл. №1.

45. Патент на корисну модель №84779, (UA) Україна, МПК, B28C 5/46. Ультразвуковий активатор полімерних сумішей з нанонаповнювачем. Гуйтур В.І., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. // опубл. 25.10.2013, бюл. №20.
46. Патент на корисну модель №90612, (UA) Україна, МПК, B28C 5/46. Активатор нанодисперсних композиційних полімерних сумішей. Гуйтур В.І., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. // опубл. 10.06.2014, бюл. №11.

Основні результати дисертації відображені в публікаціях повно.

## АНОТАЦІЯ

**Дінжос Р.В. Теплофізичні властивості полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів та аналіз ефективності їх застосування для теплоенергетичного устаткування. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика». – Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено теплофізичному обґрунтуванню ефективності застосування полімерних мікро- і наноконпозиційних матеріалів для теплоенергетичного устаткування різного призначення. Виконано комплекс експериментальних і теоретичних досліджень теплофізичних властивостей даних композитів стосовно їх високо- і низькотеплопровідних модифікацій для широкого класу полімерних матриць і наповнювачів. Для полімерних композиційних матеріалів, орієнтованих на виготовлення теплообмінних поверхонь, встановлено механізми кристалізації для двох стадій структуроутворення в широких межах зміни масової частки наповнювача та швидкості охолодження композитів з розплаву. Виконано зіставлення ефективності методів отримання полімерних композиційних матеріалів, що базуються на змішуванні компонентів у сухому вигляді і розплаві полімеру. Для теплообмінних поверхонь різного призначення розроблено типоряди полімерних мікро- і наноконполитів з максимальною температурою експлуатації в межах 390...470 К і коефіцієнтами теплопровідності, що досягають значення 57,5 Вт/(м·К).

Виконано дослідження щодо аналізу ефективності застосування розроблених полімерних мікро- і наноконполитів для створення основного теплообмінного устаткування систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котельних установок, а саме, системи з водогрійними теплоутилізаторами для нагрівання зворотної тепломережної води, з повітрогрійними – для нагрівання дуттьового повітря та комбінованими теплоутилізаційними системами з водогрійними і повітрогрійними теплоутилізаторами. За результатами дослідження температурних режимів вказаного теплоутилізаційного обладнання в залежності від температури відхідних газів обґрунтовано вибір відповідних мікро- і наноконпозиційних матеріалів. Проведено порівняльний аналіз теплоутилізаційного устаткування з традиційно застосовуваних матеріалів і вказаних композитів та показано, що останнє має суттєві переваги за основними теплотехнічними показниками. Обґрунтовано вибір полімерних мікро- і наноконполитів для елементів допоміжного

обладнання котельних установок з системами глибокої утилізації теплоти відхідних газів.

**Ключові слова:** полімерні мікро- і нанокомпозити, теплообмінне устаткування, системи глибокої утилізації теплоти, теплофізичні властивості.

## SUMMARY

**Dinzhos R.V. Thermophysical properties of polymer micro- and nanocomposite materials and analysis of the efficiency of their application for heat and power engineering equipment. – Manuscript.**

The thesis for a Degree of “Doctor of Technical Science”, specialty 05.14.06 – “Engineering Thermophysics and Industrial Heat-and-Power Engineering”. – Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the thermophysical substantiation of the effectiveness of the use of polymeric micro- and nanocomposite materials for heat-and-power equipment of various purposes. A set of experimental and theoretical studies of the thermophysical properties of these composites with respect to their high- and low-heat-conducting modifications for a wide class of polymer matrices and fillers is performed. For polymer composite materials oriented to the production of heat exchange surfaces, crystallization mechanisms have been established for two stages of structure formation over a wide range of changes in the mass fraction of the filler and the cooling velocity of composites from the melt. The efficiency of the methods for obtaining polymeric composite materials based on the mixing of the components in dry form and polymer melt is compared. Series of polymer micro- and nanocomposite with a maximum operating temperature of 390 ... 470 K and thermal conductivity coefficients reaching a value of 57,5 W/(m·K) have been developed for heat exchange surfaces of various purposes. The researches concerning the efficiency analysis of application of the developed polymer micro- and nanocomposites have been performed for the creation of the main heat exchange equipment of the systems of deep utilization of the waste gases heat of boiler plants, namely, systems with water-heating heat utilizers for heating the return heating system water, with air-heating - for heating of the blown air and combined heat-utilization systems with water-heating and air-heating heat recovery units. Based on the results of the study of the temperature regimes of heat recovery equipment under considered, depending on the temperature of the exhaust gases, the choice of the appropriate micro- and nanocomposite materials is substantiated. A comparative analysis of the heat recovery equipment from traditionally used materials and these composites has been carried out and it is shown that the latter one has significant advantages in terms of basic heat engineering characteristics. The choice of polymeric micro- and nanocomposites for elements of auxiliary equipment of boiler plants with systems of deep utilization of heat of off-gases is substantiated.

**Key words:** polymeric micro- and nanocomposites, heat-exchange equipment, deep heat utilization systems, thermophysical properties