Національна академія наук України Інститут технічної теплофізики

Міністерство освіти і науки України Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## Дінжос Роман Володимирович

УДК 538.9:536.6:536.2:621.1

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

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

05.14.06 - Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Р.В. Дінжос

Науковий консультант – Фіалко Наталія Михайлівна, доктор технічних наук, професор, член-кореспондент НАН України

Київ-2018

#### АНОТАЦІЯ

*Дінжос Р.В.* Теплофізичні властивості полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів та аналіз ефективності їх застосування для теплоенергетичного устаткування. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Дисертацію присвячено системним дослідженням теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів та вибору на цій основі матеріалів для теплоенергетичного обладнання різного призначення.

В роботі на основі огляду літературних джерел розглядаються перспективні напрями використання полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів в теплоенергетиці. Відмічається, що вказані напрями пов'язані в основному з застосуванням високотеплопровідних і низькотеплопровідних модифікацій даних композитів. 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. Зазначається, що 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.

Огляд літературних джерел свідчить також про те, що особливий інтерес становить вирішення задачі вибору необхідних композиційних матеріалів для виготовлення різних елементів теплоенергетичного обладнання. При цьому важливими є дослідження ефективності обладнання, основні

елементи якого виготовлені з розроблених полімерних мікро- і нанокомпозитів, у порівнянні з ситуацією застосування традиційних матеріалів.

В дисертації висвітлюються особливості методик досліджень. До основних із 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.
- 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 GmbUlm.

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  $(V_t = 0, 5...20 \text{ K/xB})$ . 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; б) на стадії формування таких структур в усьому об'ємі композиту із застосуванням рівнянь Колмогорова – Аврамі

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

В роботі проведено оцінку похибок вимірювання та аналіз достовірності одержуваних розрахункових даних.

Висвітлюються результати експериментальних досліджень теплофізичних властивостей високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів для теплообмінних поверхонь.

В роботі виконано відповідні дослідження для композитів, на основі поліетилену, поліпропілену, поліметилметакрилату та полікарбонату, наповнених вуглецевими нанотрубками, або мікрочастинками алюмінію чи міді при варіюванні масової частки наповнювача від 0,2 до 10%.

Розглядаються одержані результати досліджень, які свідчать про можливість отримання полімерних мікро- і нанокомпозитів з відносно високими теплопровідними властивостями (близько 50 Вт/мК) при порівняно невеликому вмісті наповнювача (до 10%). Відмічається, що мають місце ефекти різкої зміни  $\lambda$  при двох значеннях масової частки наповнювача, які називаються перколяційними порогами. Подається інтерполяція даного ефекту в рамках теорії перколяції. При певних критичних вмістах наповнювача утворюються високотеплопровідні перколяційні структури з частинок наповнювача (кластери

або сітки), відповідальні за різке підвищення коефіцієнта теплопровідності композита.

Наводяться результати досліджень з вивчення впливу типу полімерної матриці на теплофізичні властивості композитів. Показано, що тип полімерної матриці суттєво впливає на теплопровідні властивості композитів. За даними виконаних досліджень встановлено також, що для полімерних композитів питома теплота кристалізації також суттєво залежить від типу полімерної матриці. Так, вона є значно вищою для композитів на основі поліетилену, ніж на основі полікарбонату. Результати досліджень показали, що питома теплота кристалізації зростанням масової частки наповнювача і швидкості охолодження при більшій чутливості композитів на основі поліетилену до зміни даних параметрів.

Розглядаються результати експериментальних досліджень температурних залежностей теплоємності та густини полімерних композитівпри різних масових частках наповнювача. Встановлено, що температура плавлення композитів несуттєво змінюється зі збільшенням вмісту наповнювача і складає приблизно 220 <sup>0</sup>C, тобто дані композити задовольняють вимогам у частині інтервалу робочих температур матеріалів для виготовлення теплообмінників, орієнтованих на передачу низкопотенційної теплоти.

Наводяться досліджень результати широких параметричних закономірностей кристалізації з розплаву полімерних мікро- і нанокомпозитів. Дослідження проведено при зміні масової частки наповнювача від 0,2 до 4% та варіюванні швидкості охолодження від 0,5 до 20°С/хв. На першому етапі експериментально одержано екзотерми кристалізації. Виявлено вплив швидкості охолодження масової частки наповнювача різні та на характеристики процесу кристалізації. Зокрема, показано, що зі зростанням вказаної швидкості має місце зниження максимуму теплового потоку, що відводиться від композита, зменшення температур початку і кінця кристалізації при помітному зростанні інтервалу температур кристалізації.

На другому етапі досліджень з використанням результатів першого етапу встановлено закономірності кристалізації полімерних композитів на початковій стадії кристалізації – стадії нуклеації, із використанням рівняння нуклеації. Одержані дані свідчать про наявність для розглянутих композитів двох механізмів кристалізації на стадії нуклеації, а саме, двовимірного і трьохвимірного при деякій перевазі останнього.

З метою виявлення особливостей структуроутворення на другій стадії кристалізації, коли вона відбувається в об'ємі композиту в цілому, виконано аналіз одержаних результатів експериментів в межах стандартного і модифікованого рівнянь Колмогорова-Аврамі. Встановлено, що на даній стадії кристалізація відбувається за двома механізмами. Перший з них пов'язаний з кристалізацією на флуктуаціях густини полімерної матриці, другий – з кристалізацією, центрами якої слугують частинки наповнювача. Встановлено, що для досліджуваних полімерних композитів перший механізм реалізується за схемою напруженої матриці. Щодо другого механізму, то його реалізація залежить від типу наповнювача і масової частки.

Певна приділяється дослідженням, увага що стосуються низькотеплопровідних модифікацій полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів. Відмічається, що останні можуть застосовуватися для створення трубопроводів різних енергетичних захисної теплоізоляції систем, енергетичного устаткування тощо. Зазначається, що в ряді практично важливих ситуацій до низькотеплопровідних композиційних матеріалів висуваються також вимоги до їх механічних властивостей. Так, для матеріалів трубопроводів регламентується значення модуля пружності при розтягуванні (модуль Юнга). Він має бути не меншим 1,15 ГПа.

За результатами виконаних досліджень показано, що для нанокомпозитів на основі поліетилену або поліпропілену, наповнених вуглецевими нанотрубками або нанодисперсними частинками аеросилу, при їх масовій частці до 2% має місце відносно незначне підвищення коефіцієнта теплопровідності композитів (до 0,54 Вт/мК) при суттєвому (в 4,3 – 6,3 рази) зростанні модуля пружності.

В роботі виконано комплекс досліджень з аналізу правомірності використання для прогнозування теплопровідних властивостей полімерних композитів різних моделей теплопровідності. Розглянуто можливість застосування моделей теорії ефективного середовища і моделей теорії перколяції. А саме, моделі Максвела, модифікованої моделі Бруггемана, моделі Кіркпатрика та моделі Маклахлана.

Показано, що моделі ефективного середовища адекватно описують концентраційну поведінку коефіцієнтів теплопровідності тільки при відносно малій кількості наповнювача. А моделі перколяції забезпечують адекватне прогнозування теплопровідності композитів в усьому діапазоні зміни вмісту наповнювача. При цьому дещо краще узгодження експериментальних і розрахункових даних має місце для моделі Маклахлана.

Велику увагу в роботі приділено експериментальним дослідженням впливу методів одержання високотеплопровідних полімерних композитів на їх теплофізичні характеристики.

Побудовано концентраційні залежності для композитів на основі різних полімерних матриць, наповнених вуглецевими нанотрубками та мікрочастинками алюмінію. Показано, що для всіх розглянутих ситуацій застосування методу II забезпечує одержання полімерних композитів з вищими теплопровідними властивостями, ніж використання методу I. При цьому відповідне перевищення коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  може досягати 32 Вт/(м К). Вказаний ефект зростання  $\lambda$ , зумовлений застосуванням методу I, залежить від типу полімерної матриці і наповнювача та від масової частки останнього. Встановлено факт в цілому більшої чутливості полімерних композитів на основі вуглецевих нанотрубок до методів їх одержання.

Відмічається, що закономірності впливу методу одержання композитів безпосередньо пов'язані з рівнем рівномірності розподілення наповнювача, який реалізується при застосуванні того чи іншого методу. Показано, що вищий рівень даної рівномірності має місце при використанні методу II. За цих умов спостерігається більша ефективність утворення перколяційних кластерів і сіток, відповідальних за теплопровідні властивості полімерів.

На основі проведеного порівняльного аналізу розглянутих методів отримання полімерних мікро- і нанокомпозитів зроблено висновок про те, що кожен з методів має досить широку область використання. Метод, заснований на змішуванні компонентів в сухому вигляді, виявляється кращим при відносно невеликих обсягах виробництва композитів, порівняно малій масовій частці наповнювача, їх відносно невисокій вартості та ін. Метод, заснований на змішуванні компонентів в розплаві, забезпечує найкращі показники у випадку широкомасштабного виробництва композитів при наповнюванні полімерів дорогими наповнювачами і т.д. При цьому чим вище значення максимальної температури експлуатації композиту  $T_{max}$ , тим меншими за інших рівних умов є переваги даного методу.

Для виготовлення теплообмінних поверхонь різного призначення розроблено типоряд полімерних мікро- і нанокомпозитів з коефіцієнтом теплопровідності, що змінюється від 1 до 57,5 Вт/(м К), і максимальною температурою експлуатації, що знаходиться в межах 390 ... 470 К. Досліджено можливості використання як елементів даного типоряду частково кристалічних (поліетилену, поліпропілену, полікарбонату) i аморфного (поліметілметакрилата) полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками або мікрочастинками міді чи алюмінію. При побудові зазначеного типоряду з безлічі композитів, що відповідають даному елементу ряду з заданим значенням λ, вибирався один з міркувань мінімальної загальної вартості його компонентів.

Для полімерних мікро- і нанокомпозитів з 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. За результатами проведених досліджень виконано коригування типоряду високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомпозитів з урахуванням температурної залежності їх коефіцієнтів теплопровідності.

В роботі особливу увагу приділено аналізу ефективності застосування полімерних композитів для створення деталей і вузлів теплоенергетичного обладнання.

Як відповідні результати, стосуються приклад наводяться ЩО використання даних композитів в котельних установках з системами утилізації теплоти димових газів. При цьому розгляду підлягали можливості застосування як високо-, так і низькотеплопровідних композитів, що характеризуються різними діапазонами робочих температур, значень коефіцієнтів теплопровідності, міцносними властивостями тощо.

Проведений аналіз показав, ЩО розроблені полімерні мікроi нанокомпозити можуть використовуватися для виготовлення таких елементів зазначених установок, як газоввідвідні канали, включаючи димові труби, різні сполучні трубопроводи, корпуси нейтралізаторів конденсату, теплообмінні поверхні утилізаторів теплоти різного типу та ін. Що стосується зазначених теплообмінних поверхонь з полімерних композитів, то в роботі досліджено особливості їх використання у повітрогрійних утилізаторах теплоти, а також в комбінованих теплоутилізаційних системах. Крім того вивчена специфіка їх застосування в газопідігрівачах, призначених для підсушування димових газів після теплоутилізаторів з метою запобігання конденсатоутворенню В газовідвідних трактах котельної установки.

Перспективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для виготовлення зазначених теплообмінників, що працюють в умовах впливу агресивного конденсату, який утворюється при глибокому охолодженні димових газів, у великій мірі пов'язана з підвищеною корозійною стійкістю даних композитів. Крім того останні, маючи близькі теплопровідні властивості до традиційних аналогів – корозійностійких сталей, можуть перевершувати їх за масогабаритними, ціновими показниками та ін.

Характеристики теплообмінних поверхонь з полімерних мікро- і нанокомпозитів порівнювалися з відповідними показниками для традиційно використовуваних в розглянутих ситуаціях поверхонь. Дані зіставлення проводилися за умови однакових теплогідравлічних режимів роботи теплообмінних апаратів, тобто при тих самих теплопродуктивності, діапазонах робочих температур і тисків, витратах теплоносіїв тощо. При цьому порівняльний аналіз традиційних теплообмінних поверхонь і поверхонь з розглянутих композитів виконувався в широкому діапазоні зміни навантаження котлоагрегату та значень температур відхідних газів в номінальному режимі його роботи.

В якості основних показників для порівняння ефективності теплообмінних поверхонь використовувалися такі: питома теплопродуктивність (кількість утилізованої теплоти на одиницю маси теплообмінної поверхні), відносний об'єм і собівартість (об'єм і собівартість поверхні нагрівання на одиницю утилізованої теплоти) та ін.

Що стосується зіставлення характеристик теплообмінних поверхонь з полімерних композитів і традиційно використовуваних поверхонь, то тут для різних типів теплоутилізаційних систем розгляду підлягали різні конфігурації цих поверхонь і матеріали, що використовуються для їх виготовлення. Так, для водогрійних теплоутилізаторів в якості традиційних теплообмінників досліджувалися пучки гладких і оребрених труб з нержавіючої сталі, а також пучки оребрених біметалевих труб (сталева основа - ребра з алюмінію). Для повітрогрійних теплоутилізаторів розглядалися традиційно використовувані пакети пластин і пучки труб з кільцевими турбулізаторами потоку (КТП) з нержавіючої сталі.

Необхідний для тієї чи іншої теплообмінної поверхні полімерний композит вибирався, по-перше, з умови відповідності заданому діапазону робочих температур. І крім того необхідні теплопровідні властивості композиту

знаходилися за оптимальними значеннями однієї або декількох характеристик теплообмінних апаратів, які в межах даного завдання вважалися визначальними.

За результатами виконаних досліджень показано, що теплообмінні апарати з полімерних мікро- і нанокомпозитів мають суттєві переваги над традиційно застосовуваними теплообмінниками. Наприклад, питома теплопродуктивність газо-газових теплообмінних апаратів з розроблених композитів більш ніж в три рази перевищує цей показник для поверхонь з нержавіючої сталі.

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.)

Серед наукових результатів дисертації, одержаних вперше, можна відзначити такі:

залежність від факторів 1. Встановлено основних визначальних i механізмів кристалізації теплофізичних властивостей високоi низькотеплопровідних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомопозитів, 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. Ha основі результатів комплексу експериментів 3 визначення теплофізичних властивостей досліджуваних полімерних мікроi нанокомпозитів 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 нанокомпозиційних 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 нанокомпозитів для теплоутилізаторів комбінованих теплоутилізаційних систем з нагріванням зворотної тепломережної води та дуттьового 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 нанокомпозиційних 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.

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

12

## Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

- 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 газоводяных теплообменных аппаратов. Технологические системы. 2017. №3. С. 21-28. (н.б. *Index Copernicus*).
- 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*).
- Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію. Журнал нано- та електронної фізики. 2015. Т. 7, № 3. С. 03022-1 03022-5. (н.б. Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus).
- Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М. Моделювання теплопровідності полімерних композитів на основі поліметилметакрилату з різними типами наповнювачів. Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2015. № 6. С. 21 - 24. (н.б. Scopus, CrossRef, Index Copernicus, American Chemical Society).
- Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомпозитів наповниних 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).
- 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).

- Дінжос 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).
- Фіалко Н.М., Навродская Р.О., Дінжос 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.
- 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.
- Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Полимерные микро- и нанокомпозиты как объекты теплофизических исследований для елементов теплоэнергетического оборудовани. Промышленная теплотехника. 2017. №2. С. 36-45.
- 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.
- Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О., Навродская Р.А. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2015. №7. С. 172-175.
- H.M., 13. Долинский А.А., Фиалко Динжос P.B., Навродская P.A. Теплофизические свойства низкотеплопроводных полимерных нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2015. №6. С. 5-14.

- 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.
- 15. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на ихтеплофизические свойства. Промышленная теплотехника. 2015. №4. С. 5-12.
- H.M., 16. Долинский A.A., Фиалко Динжос P.B., P.A. Навродская Структурообразование полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната процессах кристаллизации. Промышленная В ИХ теплотехника. 2015. №3. С. 5-15.
- 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.
- 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.
- 19. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Рехтета М.А., Махровський В.М. Аналіз теплофізичних властивостей полімерних нанокомпозитів на основі поліпропілену. Збірник наукових праць національного університету кораблебудування. 2015. №2. С. 35-40.
- Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М. Вплив технології виготовлення та типу наповнювача на теплофізичні властивості нанокомпозитів на основі поліпропілену. Вопросы химии и химической технологии. 2015. Т.5 (103). С. 56-62.
- Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А., Рехтета М.А.. Кинетика неизотермической кристаллизации композиции полиэтилен/ поликарбонат. Вісник НУК імені адмірала Макарова. 2014. №1. http://dx.doi.org/10.15589/evn20140102.

- 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.
- 23. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М, Рехтета М.А., Привалко Е.Г. Теоретичний аналіз теплофізичних характеристик та термопружної поведінки нанокомпозитів на основі аеросилу. Збірник наукових праць Національного університету кораблебудування. 2013. №2. С. 64-69.
- 24. Привалко Е.Г., Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Ващук А.В. Метод диференційної сканувальної калориметрії для вивчення механізму структурування нанокомпозитів на основі карбонанотрубок. Вісник Національного авіаційного університету. 2013. Т.55, №2. С. 214-218.
- 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.
- 26. Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Привалко Е.Г. Механізм та кінетика неізотермічної кристалізації нанокомпозитів на основі поліпропілену. Фізика конденсованих високомолекулярних систем: *Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету*. 2009. Вип.13. С. 77-82.
- 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.
- 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.

## Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

29.Фіалко Н.М., Динжос 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.Фиалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Матеріали IX Міжнародної конференції «Проблеми промислової теплотехніки». 20-23 октября, 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. C. 378.
- 32.Динжос Р.В., Махровский В.М., Фиалко Н.М., Шеренковкий 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.Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Махровский В.М., Навродська Р.О. Особливості моделювання структурної релаксації в області склування полімерних нанокомпозиційних матеріалів. 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., Махровський В.М. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомпозитів, наповнених алюмінієм. *Міжнародна науковопрактична 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., Fialko N.M., Makhrovskiy V.M. 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.Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Шеренковкий 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. 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. 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 ІІІ Всеукраїнської науково-технічної конференції. 16-17 жовтня 2014. Миколаїв. 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 науковометодичної 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, В28С 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, В28С 5/46. Активатор нанодисперсних композиційних полімерних сумішей. Гуйтур В.І., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. опубл. 10.06.2014, бюл. №11.

#### 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. - Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for obtaining the scientific degree of the doctor of technical sciences in the specialty 05.14.06 "Technical thermophysics and industrial heat and power engineering". - Institute of Technical Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the systematic research of the thermophysical properties of polymeric micro- and nanocomposites and the choice of materials for heat-power engineering equipment of various purposes.

In the work on the basis of the review of literary sources the perspective directions of the use of polymeric micro- and nanocomposite materials in heat and power engineering are considered. It is noted that these directions are mainly connected with the use of high heat-conductive and low heat-conductive modifications of these composites. The first ones are oriented on the production of heat-exchange surfaces for different purposes, the second one - for the constuction of tubelines of various power systems (air, water, oil, fuel lines), chimneys, protective heat insulation layers, etc. It is noted that the widespread use of polymer micro- and nanocomposite materials in heat and power engineering requires a large volume of knowledge about their thermophysical properties. In this case, detailed information about these properties is required, including, in particular, their temperature, concentration and other dependencies.

An overview of literary sources also suggests that the solution to the problem of choosing the necessary composite materials for the manufacture of various elements of heat and power engineering equipment is special interest. At the same time, it is important to study the efficiency of equipment, the main elements of which are made from polymeric micro and nanocomposites, compared with the situation with the use of traditional materials. The dissertation highlights the main features of the research methodology. The main methods used include:

1. Methods of obtaining polymer micro-and nanocomposites and determination of their thermophysical properties.

2. Experimental-calculation procedure for the study of crystallization processes of polymeric micro- and nanocomposites.

3. Calculation methods of study of temperature regimes, efficiency indicators, etc. for deep utilization systems of waste gases heat of boiler units with the use of heat utilizers of various types: water-heating, air-heating, combined (water and air-heat).

4. Methods of thermal calculation of auxiliary equipment elements for heat recovery systems (gas heaters, water-water heat exchangers, etc.).

Concerns the experimental methods for the production of polymeric composites, two methods were used in this work: method I, based on mixing the components in dry form using a magnetic stirrer and an ultrasonic disperser with further hot compression of the resulting composition, and method II based on mixing the components in the melting polymer using a disk extruder with the subsequent provision of the composite of the required shape by hot pressing.

Determination of the coefficients of thermal conductivity was carried out using a modified IT- $\lambda$ -400 device, and the heat capacity of the composites was determined by the method of differential scanning calorimetry using the Perkin-Elmer DSC-2 device with the modified software from IFA GmbUlm.

Experimental-calculation methodology for the study of crystallization processes included two stages. The first stage consisted in constructing an experimental exotherm for the composite crystallization when it was cooled from a melt with a given constant velocity. At the same time, the sample placed in the cell heated to a temperature exceeding the melting temperature of 50 K, held at a given temperature for 180 seconds, and then cooled to a temperature equal to 400 K at a fixed of cooling velocity ( $V_t = 0.5 \dots 20 \text{ K} / \text{min}$ ) The second stage was to theoretical determine characteristics of the crystallization process on the basis of the

experimental data obtained: a) at the stage of the origin of separate structurallyordered sub regions using the nucleation equation; b) at the stage of formation of such structures in the entire volume of the composite using the Kolmogorov-Avrami equations.

Thermophysical calculations of heat utilization equipment were carried out according to well-known methods developed by the Department of Thermophysics for energy-efficient heat engineering at the Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

In this work, an estimation of measurement errors and an analysis of reliability of the received calculation data is carried out.

The results of experimental researches of thermophysical properties of highheat-conductive polymer micro- and nanocomposite materials for heat-exchange surfaces are considered.

In the work, the corresponding studies for composites based on polyethylene, polypropylene, polymethylmethacrylate and polycarbonate filled with carbon nanotubes, or microparticles of aluminum or copper with varying the mass fraction of filler from 0.2 to 10% were performed.

The obtained research results, which testify to the possibility of obtaining polymeric micro- and nanocomposites with relatively high heat conductive properties (about 50 W /mK) with a relatively small content of the filler (up to 10%) are considered. It is noted that there are effects of abrupt change in  $\lambda$  with two values of the mass fraction of the filler, which are called percolation thresholds. An interpolation of this effect in the percolation theory is presented. At certain critical content of the filler, a high- heat conductive percolation structures of the filler particles (clusters or meshes) are criated and responsible for the sharp increase in the coefficient of heat conductivity of the composite.

The results of studies on the influence of a polymer matrix type on the thermophysical properties of composites are presented. It is shown that the type of polymer matrix significantly influences the heat conductivity properties of composites. According to the performed research, it was also established that for polymeric composites the specific heat of crystallization also depends significantly on the type of polymer matrix. It is much higher for composites based on polyethylene than polycarbonate based. The results of the studies have shown that the specific heat of crystallization decreases with the growth of the mass fraction of the filler and the cooling rate at the higher sensitivity of the polyethylene-based composites to changing this parameters.

The results of experimental studies of temperature dependences of heat capacity and density of polymer composites at different mass particles of filler are considered. It was found that the melting temperature of composites varies insignificantly with the growth of the content of the filler and is approximately 220 °C, that is, these composites satisfy the requirements for the part of the working temperature range for the manufacture of heat exchangers oriented on the transfer of low-grade heat.

The results of wide-scale parametric studies of the laws of melt crystallization polymeric micro- and nanocomposites are presented. The study was carried out at the changing the mass fraction of filler from 0.2 to 4% and varying the cooling rate from 0,5 to 20 °C/min. In the first stage the crystallization exotherm were experimentally obtained. The influence of the cooling rate and the mass fraction of the filler on the various characteristics of the crystallization process was found. In particular, it has been shown that with the growth of the indicated rate there is a decrease in the maximum of the heat flow away from the composite, the reduction of the temperatures of the beginning and the end of crystallization with a marked increase of the interval of crystallization temperature.

At the second stage of research using the results of the first stage, the regularities of the crystallization of polymer composites at the initial stage of crystallization - the nucleation stage, were established using the nucleation equation. The obtained data testify to the presence of two composite mechanisms for crystallization at the nucleation stage, namely, two-dimensional and three-dimensional with some advantage of the latter.

In order to reveal the specifics of structure formation at the second stage of crystallization when it occurs in the volume of the composite as a whole, the analysis of the obtained results of experiments within the scopes of the standard and modified Kolmogorov-Avrami equations was performed. It is established that at this stage crystallization realizes by two mechanisms. The first of these is associated with crystallization on the fluctuations in the density of the polymer matrix, and the second - with crystallization, the centers of which are the particles of the filler. It is established that for the investigated polymeric composites the first mechanism is realized according to the scheme of the stressed matrix. The relization of second mechanism depends on the type and mass fraction of filler.

Particular attention is paid to studies concerning low-heat conductivity modifications of polymeric micro- and nanocomposite materials. It is noted that the latter can be used to create tubelines of various power systems, protective thermal insulation of power equipment, etc. It is noted that in a number of practically important situations, requirements are also imposed to low-heat-conducting composite materials about their mechanical properties. So, for the tubeline materials, the value of the elasticity modulus for tension (Young's module) is regulated. It must be no less than 1.15 GPa.

According to the results of the performed research it has been shown that for nanocomposites based on polyethylene or polypropylene filled with carbon nanotubes or nano-particles of aerosil, with their mass fraction up to 2% there is a relatively small increase in the coefficient of heat conductivity of composites (up to 0.54 W/mK) with significant (in 4.3 - 6.3 times) the growth of the modulus of elasticity.

In the work a complex of researches was conducted on the analysis of the legality of use of different models of heat conductivity for predicting the heat conductivity properties of polymer composites. The possibility of applying models of the theory of effective medium and models of percolation theory is considered, namely, the Maxwell model, the modified Brugheman model, the Kirkpatrick model, and the McLachlan model.

It is shown that the models of the effective medium adequately describe the concentration behavior of the coefficients of heat conductivity only with a relatively small amount of filler. And percolation models provide adequate prediction of the heat conductivity of composites throughout the range of changes in the contents of the filler. At the same time, somewhat better agreement of experimental and calculation data takes place for the McLachlan model.

Much attention is paid to the experimental research on the influence of the methods of obtaining high-thermo-conducting polymer composites on their thermophysical characteristics.

Concentration dependences for composites based on different polymer matrices filled with carbon nanotubes and microparticles of aluminum were constructed. It is shown that for all considered situations, the application of method II ensures the production of polymer composites with higher heat conductivity properties than the use of method I. In this case, the corresponding excess of the heat conductivity  $\lambda$  can reach 32 W/(m K). The indicated growth effect  $\lambda$ , caused by the use of method I, depends on the type of polymer matrix and the filler and on the mass fraction of the latter. A fact is found that in general the higher sensitivity of polymer composites based on carbon nanotubes to the methods of their obtaining is established.

It is noted that the laws of influence of the method of obtaining composites are directly related to the level of uniform distribution of the filler, which is realized in the application of a method. It is shown that the higher level of this uniformity occurs when using method II. Under these conditions, there is a greater efficiency of the formation of percolation clusters and nets responsible for the heat conductivity properties of polymers.

On the basis of the comparative analysis of the considered methods of obtaining polymer micro- and nanocomposites, it was concluded that each method has a fairly wide range of uses. The method, based on the mixing of components in dry form, appears to be better for relatively small volumes of composite production, a relatively small mass fraction of filler, their relatively low cost, and others. The method based on the mixing of components in the melt of polimer provides the best performance in the case of large-scale composite production and filling polymers with expensive fillers, etc. Thus, the higher the value of the maximum operation temperature of the composite  $T_{\text{max}}$ , the lesser are the advantages of this method the other equal conditions.

A series of polymer micro- and nanocomposites with a coefficient of heat conductivity varying from 1 to 57.5 W/(m K) and the maximum operating temperature, which is within the range of 390 ... 470 K., was developed for the production of heat-exchange surfaces of various applications. The possibilities of using as elements of this series of partially crystalline (polyethylene, polypropylene, polycarbonate) and amorphous (polymethylmethacrylate) polymers filled with carbon nanotubes or microparticles of copper or aluminum. When constructing a given type from a set of composites corresponding to a given element of a series with a given value of  $\lambda$ , one of the reasons was chosen for the minimum total cost of its components.

For polymer micro- and nanocomposites with given heat-conductivity a comparative analysis of their data composition obtained with allowance for and without taking into account the temperature dependences of the thermal conductivity coefficients has been carried out. It has been established that the traditional approach to the definition of such compositions on the values of the coefficients of thermal conductivity of composites at ambient temperatures can lead to inadmissible errors. According to the results of the conducted studies, the correction of the type of high-conductivity polymeric micro- and nanocomposites was made taking into account the temperature dependence of their coefficients of thermal conductivity

In the work special attention is paid to the analysis of the effectiveness of the use of polymer composites for the creation of parts and units of heat and power equipment.

As an example, relevant results are available regarding the use of these composites in boiler installations with flue gas heat recovery systems. In this case, the possibility of using both high- and low-heat-conducting composites characterized by different operating temperature ranges, values of thermal conductivity coefficients, strength properties, etc. were considered.

The analysis showed that the developed polymer micro and nanocomposites can be used for the manufacture of such elements of these facilities as gas-discharge channels, including chimneys, various connecting pipelines, condensate neutralizers, heat-exchange surfaces of heat utilizers of various types, etc. With regard to the indicated heat exchange surfaces of polymeric composites, in the work the features of their use in air heat utilizers of heat, as well as in combined heat recovery systems are investigated. In addition, the specifics of their application in gas heaters intended for drying of flue gases after heat utilizers have been studied in order to prevent condensation formation in the gas-duct tracks of the boiler plant.

The promising use of polymer micro- and nanocomposites for the production of these heat exchangers, which operate under the influence of aggressive condensate formed during deep cooling of flue gases, is largely due to the increased corrosion resistance of these composites. In addition, the latter, having close thermal conductivity properties to traditional analogues - corrosion resistant steels, can surpass them in terms of mass-size, price indices, etc.

Characteristics of heat exchange surfaces from polymeric micro- and nanocomposites were compared with the corresponding indicators for the surfaces traditionally used in the considered situations. These comparisons were carried out under the condition of the same thermo-hydraulic modes of operation of heat exchange devices, that is, with the very heat output, ranges of operating temperatures and pressures, heat carrier charges, and the like. In this case, a comparative analysis of the traditional heat exchange surfaces and surfaces from the considered composites was carried out in a wide range of changes in boiler load and temperature values of the waste gases in the nominal mode of operation.

As the main indicators for comparing the effectiveness of heat exchange surfaces, the following were used: specific heat output (amount of utilized heat per unit of mass of heat exchange surface), relative volume and cost (volume and cost of the heating surface per unit of utilized heat), etc. With regard to the comparison of the characteristics of heat-exchange surfaces from polymer composites and traditionally used surfaces, here for different types of heat recovery systems, different configurations of these surfaces were used and materials used for their manufacture were used. Thus, for hot water heaters as traditional heat exchangers, bundles of smooth and circular stainless steel pipes, as well as bundles of finely shaped bimetal pipes (steel base - aluminum ribs) were investigated. For air-cooled heat utilizers, traditional-use packages of plates and bundles of pipes with circular turbulators of flow (KTP) from stainless steel were considered.

The necessary polymeric composite for one or another heat-exchange surface was chosen, firstly, from the condition of compliance with a given range of operating temperatures. And in addition, the necessary thermal conductivity properties of the composite were at the optimum values of one or several characteristics of heatexchange machines, which within the limits of this task were considered decisive.

According to the results of the performed studies it has been shown that heat exchangers from polymeric micro and nanocomposites have significant advantages for traditionally used heat exchangers. For example, the specific heat output of gas and gas heat exchangers from developed composites more than 3 times exceeds this indicator for surfaces made of stainless steel.

The results of the conducted researches were implemented at TOV "SV Klimatekhnika" (Mykolaiv, Mykolaiv region), the farm "Orpheus" (v. Dmitrovka, Berezansky district, Mykolaiv region), TOV "Rubizhansky Trubnyi Zavod" (Rubizhne, Luhansk region) and TOV "Kaluskyi Trubnyi Zavod (Kalush, Ivano-Frankivsk region).

Among the scientific results of the dissertation obtained for the first time, one can note the following:

1. Dependence on the main determinants of the thermophysical properties and crystallization mechanisms of high- and low-conductivity micro- and nanocomposites based on polyethylene, polypropylene, polycarbonate and polymethylmethacrylate, when they are filled with CNT, silicon oxide nanoparticles, carbon black and microparticles of aluminum or copper, are established.

2. A study was performed on the comparative analysis of the methods of obtaining polymer micro- and nanocomposites based on the mixing of the components in the dry state or in the melt polymer. The regularities of the influence of these methods on the thermal conductivity properties of polymer composites, their structure formation, etc. were established and the areas of effective application of each of the methods were determined.

3. Based on the results of the complex of experiments on the determination of the thermophysical properties of the investigated polymer micro- and nanocomposites, their types with a wide range of thermal conductivity coefficients, from 1.0 to 57.5 W / (m  $\cdot$  K), and the maximum operating temperature within the limits of 390 ... 470 K are developed for applying two methods for obtaining composites based on mixing their components in dry form or melting the polymer.

4. The choice of polymeric micro-and nanocomposite materials for heatexchange surfaces of water-heating and air-heat-heat-utilizers of boiler plants with deep cooling of flue gases has been substantiated by the results of studies of their thermal state, energy efficiency indicators and comparison with the corresponding data for heat exchangers from traditionally used materials.

5. Conditions of rational use of the developed polymer micro- and nanocomposites for heat utilizers of combined heat recovery systems with heating of reverse heating water and blast air are established on the basis of data of the completed complex of research of their characteristics, depending on the determining regime parameters.

6. The thermophysical substantiation of the effectiveness of the use of the created polymer micro- and nanocomposite materials for the auxiliary equipment of boiler plants with deep heat recovery systems (gas heaters of different types, water heat exchangers, etc.) is realized based on the results of research of their temperature regimes and a comparative analysis of the basic heat engineering indicators with the corresponding traditional counterparts.

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

## Scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are published:

- Fialko N.M., Navrodskaya R.A., Dinzhos R.V., Prokopov V.G., Meranova N.O., Shevchuk S.I. Analysis of the efficiency of the use of polymeric microand nanocomposites for gas-water heat exchangers. *Technological systems*. 2017. No. 3. P. 21-28. (inc. *Index Copernicus*).
- Fialko N.M., Dinzhos R.V, Navrodskaya R.A. The influence of the type of polymer matrix on the thermophysical properties and the structure formation of polymeric nanocomposites. *Technological systems*. 2016. №3. P. 49-59. (inc. Index Copernicus).
- Dinzhos R.V, Fialko N.M., Lysenkov E.A. Peculiarities of thermal conductivity of composites on the basis of thermoplastic polymers and aluminum particles. Journal of Nanotechnology and Electronic Physics. 2015.
  T. 7, No. 3. P. 03022-1 03022-5. (*Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus*).
- 4. Dinzhos R.V., Lysenkov E.A., Fialko N.M. Modeling of thermal conductivity of polymer composites based on polymethylmethacrylate with different types of fillers. *East European Magazine of Advanced Technology*. 2015. No. 6. P. 21-24. (*Scopus, CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society*).
- Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lysenkov E.A. Analysis of thermal conductivity of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes and carbon black. Journal of Nanoscience and Electronic Physics. 2014. T. 6. No. 1. P. 01015-1 -01015-6. (Scopus, Web of Science Core Collection, Index Copernicus).
- 6. Dinzhos R.V., Fialko N.M. Thermophysical parameters of polymeric nanocomposites with anisometric filler. *Collection of scientific works SWorld*. *Scientific research and their practical application*. *Current state and development paths*. 2013. T.7. Pp. 25-35. (*RINC*)

- Dinzhos R.V., Rekhteta M.A., Privalko E.G. Influence of morphology on kinetics of melting of nanocomposites. *Ukrainian Physical Journal*. 2007. T.
  52. №9. Pp. 873-881. (*Scopus*).
- Fialko N.M., Navrodskaya R.O., Dinzhos R.V., Meranova N.O., Shevchuk S.I. Efficiency of polymer micro and nanocomposites for heat-exchange gas-gas type devices. *Industrial heat engineering*. 2017. №5. P. 12-19.
- 9. Fialko N.M., Dinzhos R.V., Sherenkovsky Yu.V., Meranova N.O., Navrodskaya R.A. Heat conductivity of polymer micro- and nanocomposites based on polyethylene with different methods of their production. *Industrial heat engineering*. 2017. №4. P. 21-25.
- 10.Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaya R. A. Polymeric micro and nanocomposites as objects of thermophysical research for elements of heat and power equipment. *Industrial heat engineering*. 2017. No. 2. P. 36-45.
- 11.. Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaya R.A. Temperature dependences of the thermal conductivity coefficients of polymeric micro- and nanocomposite materials. *Industrial heat engineering*. 2016. No. 1. P. 5-15.
- 12.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Sherenkovsky Yu.V., Lysenkov E.A., Navrodskaya R.A. Thermophysical and mechanical properties of polymeric micro- and nanocomposites for pipelines of power systems. *Industrial heat engineering*. 2015. №7. P. 172-175.
- 13.Dolinsky A.A., Fialko N.M, Dinzhos R.V., Navrodskaya R. A. Thermophysical properties of low-conductivity polymer nanocomposites for energy equipment elements. *Industrial heat engineering*. 2015. №6. P. 5-14.
- 14.Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaya R.A. Thermophysical characteristics of high-temperature polymeric micro- and nanocomposites. Industrial heat engineering. 2015. №5. Pp. 5-15.
- 15.Dolinsky A.A., Fialko N.M, Dinzhos R.V., Navrodskaya R.A. Influence of methods of obtaining polymeric micro and nanocomposites on their teplophysical properties. *Industrial heat engineering*. 2015. №4. P. 5-13.
- 16.Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaya R. A. Structurization

of polymeric micro- and nanocomposites based on polycarbonate in the processes of their crystallization. Industrial heat engineering. 2015. № 3. P. 5-15.

- 17.Dolinsky A.A., Fialko N.M., Dinzhos R.V., Navrodskaya R.A. Thermophysical properties of polymeric micro- and nanocomposites based on polycarbonate. *Industrial heat engineering*. 2015. N 2. P. 12-18.
- 18.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lysenkov E.A., Navrodskaya R.A. Modeling of structural relaxation in the field of glass-forming composite polymer materials filled with carbon nanotubes. *Physical-mathematical modeling and information technologies*. 2015. Issue 21. P. 100-108.
- 19.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Rekhteta M.A., Mahrovsky V.M. Analysis of thermophysical properties of polymeric nanocomposites based on polypropylene. *Collection of scientific works of the National University of Shipbuilding*. 2015. N 2. P. 35-40.
- 20.Dinzhos R.V., Lysenkov E.A., Fialko N.M. Influence of manufacturing technology and type of filler on thermophysical properties of polypropylene nanocomposites. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. T.5 (103). P. 56-62.
- 21.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Lysenkov E.A., Rehteta M.A. Kinetics of nonisothermal crystallization of polyethylene / polycarbonate composition. *NUS Bulletin named after Admiral Makarov.* 2014. № 1. http://dx.doi.org/10.15589/evn20140102.
- 22.Dinzhos R.V., Lysenkov E.A., Fialko N.M., Klepko V.V. Influence of the method of introducing a filler on the thermophysical properties of systems based on thermoplastic polymers and carbon nanotubes. *Physical surface engineering*. 2014. T.12. N 4. P.446-453.
- 23.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Rekhteta M.A., Privalko E.G. Theoretical analysis of thermophysical characteristics and thermoelastic behavior of aerosil based nanocomposites. *Collection of scientific works of the National University of Shipbuilding*. 2013. №2. P. 64-69.

- 24.Privalko E.G., Dinzhos R.V., Rekhteta M.A., Vaschuk A.V. The method of differential scanning calorimetry for studying the mechanism of structuring nanocomposites based on carbon nanotubes. *Bulletin of the National Aviation University*. 2013. T.55, №2. P. 214-218.
- 25.Dinzhos R.V., Lobkov S.V., Rekhteta M.A., Privalko E.G. The enthalpy relaxation in the cooling cycle of the polymeric composition of polyvinylidene fluoride and doped polyaniline. *Polymer Magazine*. 2010. T. 34. №2. P. 36-41.
- 26.Dinzhos R.V Rekhteta M.A., Privalko E.G. Mechanism and kinetics of nonisothermal crystallization of polypropylene nanocomposites. Physics of Condensed Molecular Systems: *Scientific Notes of the Rivne State Humanitarian University. Rivne: Rivne State Humanitarian University.* 2009, 13. P. 77-82.
- 27.Dinzhos R.V., Korskanov V.V. Klepko V.V., Karpova I.L., Rehteta M.A. Influence of carbon nanotubes on the kinetics of enthalpy relaxation when polystyrene is bonded. *Polymer Magazine*. 2009. №4. P. 311-315.
- 28.Dinzhos R.V., Rekhteta M.A., Privalko E.G., Privalko V.P. Non-isothermal crystallization of nanocomposites on the basis of polyamide 6. *Polymer journal*. 2007. T. 29. N. 4. P. 264-270.

## Scientific works certifying the testing of the dissertation materials:

- 29.Fialko N.M., Dinzhos R.V., Sherenkovsky Yu.V., Navrodskaya R.A. Impact of the filler on the kinetics of crystallization and the thermophysical properties of polymeric nanocomposites. *X International Scientific Conference "Problems of Thermal Physics and Thermal Power Engineering"*. Kyiv: Institute of Technical Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, May 23-25, 2017. P. 67.
- 30.Fialko N.M., Dinzhos R.V. Thermo-physical bases for the creation of polymeric micro- and nanocomposites for energy equipment elements. *Materials of the IX International Conference "Problems of Industrial Heat Engineering*" (October 20-23, 2015). 2015. Kyiv. P. 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. P. 378.
- 32.Dinzhos R.V., Mahrovsky V.M., Fialko N.M., Sherenkovsky Yu.V. Features of crystallization of polymeric nanocomposite materials based on polycarbonate. Materials of the International scientific and practical conference "*Modern energy installations on transport and technologies of equipment for their servicing MEUTTES* -2015". September 24-25, 2015. Kherson. P.181-182.
- 33.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Mahrovsky V.M., Navrodskaya R.O. Features of modeling of structural relaxation in the field of glass-forming of polymeric nanocomposite material. *International scientific-practical conference "Modern energy unit on transport, technologies and equipment for their servicing MEUTTES -2017"*. 2017. Kherson. - 415 p.
- 34.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Mahrovsky V.M. Analysis of thermal conductivity of polymeric nanocomposites filled with aluminum. *International scientific and practical conference "Modern problems of physical and mathematical education and science*". Kyiv: National Pedagogical University named after. MP Dragomanov, May 25-26, 2017. P.24-26.
- 35.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Makhrovskiy V.M. 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.Dinzhos R.V., Fialko N.M., Sherenkovsky Yu.V. Characteristics of the thermal conductivity of polymeric micro- and nanocomposites based on polycarbonate. *Materials of the International Scientific and Practical Conference "Problems of the Mechanics and Physics of the Condensed Matter of the Substance"*. September 17-19, 2015. Nikolaev. P. 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. P.131.
- 38.Dinzhos R.V., Fialko N. M., Rekhteta M. A., Mahrovsky V. M. Influence of the geometry of the filler on the thermal conductivity of polymer composites. Theoretical Problems and Applied Aspects of Modern Technical Physics: Materials of the 3rd All-Ukrainian Scientific and Technical Conference October 16-17, 2014. Mykolayiv. P.10-11.
- 39.Dinzhos R.V., Fialko N.M. Theoretical analysis of thermophysical characteristics and thermoelastic behavior of nanocomposites with isometric filler. *Modern problems of physical and mathematical sciences and preparation of specialists in this field: theses of reports of the XIV All-Ukrainian scientific-methodical conference*. September 12-14. 2013. Nikolaev. P. 70.
- 40.Dinzhos R.V., Privalko E.G. Kinetics of nonisothermal crystallization of nanocomposites based on polypropylene. *Modern Problems of Natural Sciences and Training of Specialists: Abstracts of the XI International Scientific and Methodological Conference* (September 20-22, 2007). Nikolaev: V.O. Sukhomlinsky Nikolaev State University, 2007. P. 60.
- 41. Usenko A.A., Korskanov V.V., Karpova I.L., Titov G.V., Dinzhos R.V., Shevchenko Yu.V. Kinetics of crystallization of nanocomposites based on polypropylene and carbon nanotubes. *VI International Scientific Conference "Kinetics and mechanism of crystallization. Self-organization during phase formation"* (September 21-24, 2010). Ivanovo, Russia, 2010. P. 122.
- 42.Dinzhos R.V., Rekhteta M.A., Klimenko M.V. Mechanism and kinetics of nanocomposite structure formation on the basis of carbon nanotubes. Abstracts of the thirteenth *All-Ukrainian scientific-methodical conference "Modern problems of physical and mathematical sciences and training of specialists in this field*" (September 15-17, 2011). Mykolayiv. 2011. P. 79.

43.Dinzhos R.V., Rekhteta M.A., Mahrovsky V.M. The Mechanism of Structural Formation of Nanocomposites Based on PEO and Laponite. *Materials of the* 2nd All-Ukrainian Scientific and Technical Conference "Theoretical Problems and Applied Aspects of Modern Technical Physics". (September 26-27, 2012): Mykolaiv. 2012. p. 13.

# Scientific works, which additionally reflect the scientific results of the dissertation:

## Patents:

- 44. Patent for Utility Model №76626, (UA) Ukraine, IPC, B28C 5/46. Installation for dispersing composite polymer materials. Gyutur V.I., Rekhteta M.A., Dinzhos R.V. pub. 10.01.2013, bul. №1.
- 45. Patent for Utility Model No. 84779, (UA) Ukraine, IPC, B28C 5/46. Ultrasonic activator of polymer mixtures with nano filler. Gyutur V.I., Rekhteta M.A., Dinhos R.V. Published. October 25, 2013, bullet. No. 20.
- 46. Patent for Utility Model No.90612, (UA) Ukraine, IPC, B28C 5/46. Activator of nanodispersed composite polymer mixtures. Gyutur V.I., Rekhteta M.A., Dinzhos R.V. pub. June 10, 2014, bullet. No. 11
## **3MICT**

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	43
ВСТУП	47
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ, МЕТА ТА ЗАВДАННЯ	
ДОСЛІДЖЕННЯ	54
1.1. Дослідження теплофізичних властивостей полімерних мікро- та	
нанокомпозитів	54
1.2. Механізми та кінетика кристалізації полімерних мікро- та	
нанокомпозитів	61
1.3. Методи отримання полімерних мікро- та нанокомпозитів та їх вплив на	
теплофізичні властивості матеріалів	67
1.3.1. Порівняльний аналіз методів отримання полімерних мікро- та	
нанокомпозитів	67
1.3.2. Вплив методів отримання полімерних мікро- та нанокомпозитів	
на їх теплофізичні властивості	69
1.4. Постановка завдань дослідження	79
1.5. Висновки за розділом	81
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	83
РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ТА	
ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ	
МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ	103
2.1. Особливості методів, які використовувалися при отриманні полімерних	
мікро- та нанокомпозитів	103
2.1.1. Метод, який базується на змішуванні компонентів у сухому	
вигляді	103
2.1.2. Метод, який базується на змішуванні компонентів у розплаві	
полімеру	110
2.2. Експериментальні методи дослідження теплофізичних властивостей	
полімерних мікро- і нанокомпозитів та їх модуля Юнга	112
2.2.1. Дослідження теплопровідних властивостей композитів	112

2.2.2. Встановлення залежності від температури питомої теплоємності	
композиційних матеріалів та визначення теплоти кристалізації	119
2.2.3. Дослідження температурної залежності густини композитів	129
2.2.4. Визначення модуля Юнга композиційних матеріалів	132
2.3. Використання моделей теорії ефективного середовища та теорії	
перколяції для опису концентраційної поведінки теплопровідності	
полімерних композитів	140
2.3.1. Моделі теорії ефективного середовища	140
2.3.2. Моделі теорії перколяції	148
2.4. Експериментально-теоретична методика визначення механізмів	
кристалізації	150
2.4.1. Стадія активації	150
2.4.2. Стадія кристалізації в усьому об'ємі полімеру	152
2.5. Методика розрахунку теплообмінників різного типу для систем глибокої	
утилізації теплоти відхідних газів котельних установок	154
2.6. Оцінка достовірності одержаних результатів	162
2.7. Висновки за розділом	169
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	171
РОЗДІЛ З ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МЕХАНІЗМИ	
КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВИСОКОТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО-	
ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ	
НА ЗМІШУВАННІ КОМПОНЕНТІВ У СУХОМУ ВИГЛЯДІ	181
3.1. Теплофізичні властивості і закономірності кристалізації полімерних	
композиційних матеріалів на основі полікарбонату при застосуванні	
різних типів наповнювачів	181
3.1.1. Коефіцієнт теплопровідності полімерних мікро- та	
нанокомпозитів	183
3.1.2. Температурні залежності питомої теплоємності та густини	
матеріалів	187
3.1.3. Екзотерми кристалізації полімерних мікро- та нанокомпозитів	190

	39
3.1.4. Закономірності кристалізації полімерних композиційних	
матеріалів	196
3.2. Вплив типу полімерної матриці на теплофізичні властивості та	
структуроутворення полімерних композиційних	
матеріалів	201
3.2.1. Експериментальні залежності коефіцієнтів теплопровідності	
матеріалів від масової частки наповнювача	202
3.2.2. Залежність питомої теплоємності полімерних композитів від	
температури	206
3.2.3. Теплота кристалізації при різній швидкості охолодження	
композитів	208
3.2.4. Механізми структуроутворення на стадії нуклеації та	
кристалізації в усьому об'ємі композита	210
3.3. Висновки за розділом	215
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	219
РОЗДІЛ 4 ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ОСОБЛИВОСТІ	
КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВИСОКО- ТА НИЗЬКОТЕПЛОПРОВІДНИХ	
ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ	
МЕТОДОМ ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ У РОЗПЛАВІ	224
4.1. Вплив методів отримання високотеплопровідних полімерних мікро- та	
нанокомпозитів на їх теплофізичні властивості	224
4.1.1. Теплопровідні властивості матеріалів	225
4.1.2. Температурні залежності питомої теплоємності	233
4.1.3. Питома теплота кристалізації	239
4.2. Порівняльний аналіз характеристик структуроутворення при різних	
методах отримання високотеплопровідних полімерних мікро- і	
нанокомпозитів	240
4.3. Теплові та механічні властивості низькотеплопровідних	
нанокомпозиційних матеріалів	242
4.4. Висновки за розділом	254

	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	257
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ТИПОРЯДІВ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА	
НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕПЛООБМІННИХ	
ПОВЕРХОНЬ	260
5.1. Основні характеристики розробленого типоряду композитів	260
5.2. Результати дослідження теплофізичних властивостей і ступеня	
кристалічності композиційних матеріалів при застосуванні методу, що	
базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру	262
5.2.1. Температурна залежність питомої теплоємності композитів та їх	
максимальна температура експлуатації	262
5.2.2. Залежність коефіцієнтів теплопровідності композиційних	
матеріалів від масової частки наповнювача	266
5.2.3. Ступінь кристалічності полімерних матриць композиційних	
матеріалів	268
5.3. Визначення складу мікро- та нанокомпозитів для розробленого	
типоряду високотеплопровідних матеріалів	270
5.4. Температурна залежність коефіцієнтів теплопровідності полімерних	
мікро- та нанокомпозиційних матеріалів для теплообмінних апаратів	274
5.5. Корегування складу композитів розробленого типоряду матеріалів з	
урахуванням температурної залежності їх коефіцієнтів	
теплопровідності	280
5.6. Зіставлення характеристик типорядів полімерних композиційних	
матеріалів при використанні методів, які базується на змішуванні	
компонентів у сухому вигляді і у розплаві полімеру	283
5.7. Особливості механізмів теплопровідності в полімерах, наповнених	
вуглецевими нанотрубками	286
5.8. Висновки за розділом	289
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	292

РОЗДІЛ 6 АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ	
МІКРО- І НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ОСНОВНОГО	
ТЕПЛООБМІННОГО УСТАТКУВАННЯ СИСТЕМ ГЛИБОКОЇ	
УТИЛІЗАЦІЇ ТЕПЛОТИ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ КОТЕЛЬНИХ УСТАНОВОК	295
6.1. Основні схеми систем глибокої утилізації теплоти газових викидів	295
6.1.1. Схеми систем глибокої теплоутилізації водогрійним та	
повітрогрійним теплоутилізаторами	295
6.1.2. Комбіновані теплоутилізаційні системи	300
6.2. Умови зіставлення характеристик елементів теплоутилізаційних систем	
з полімерних композитів та традиційно застосовуваних	
матеріалів	303
6.3. Порівняльний аналіз характеристик теплообмінних поверхонь з	
полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів та традиційних	
теплообмінників	308
6.3.1. Водогрійні теплоутилізатори	308
6.3.2. Повітрогрійні теплоутилізатори	320
6.4. Висновки за розділом	337
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	339
РОЗДІЛ 7 ЗІСТАВЛЕННЯ ДЛЯ КОТЕЛЬНИХ УСТАНОВОК З	
СИСТЕМАМИ ТЕПЛОУТИЛІЗАЦІЇ ХАРАКТЕРИСТИК ДОПОМІЖНОГО	
УСТАТКУВАННЯ З ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І НАНОКОМПОЗИТІВ ТА	
ТРАДИЦІЙНО ЗАСТОСОВУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ	343
7.1. Газопідігрівачі для підсушування охолоджених в теплоутилізаторах	
димових газів	343
7.1.1. Особливості застосування теплового методу підсушування для	
запобігання конденсатоутворенню в газовідвідних трактах	343
7.1.2. Технічні рішення газопідігрівачів	345
7.1.3. Зіставлення теплотехнічних характеристик водогрійних та	
газогрійних підігрівачів димових газів	347
7.1.4. Порівняння вартісних показників теплообмінників-	

газопідігрівачів при різних грійних теплоносіях	360
7.2. Водоводяні теплообмінники	366
7.2.1. Конструкційні особливості теплообмінників	366
7.2.2. Умови зіставлення характеристик	369
7.2.3. Порівняльний аналіз теплообмінників з традиційних матеріалів	
та мікро- і нанокомпозитів	370
7.3. Інші елементи допоміжного устаткування	379
7.4. Висновки за розділом	382
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	384
ВИСНОВКИ	388
ДОДАТОК А	395
ДОДАТОК Б	405

42

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- *а<sub>m</sub>* приведений параметр нуклеації;
- С фактор впливу композита;

С\*- відносна собівартість (собівартість на одиницю теплопродуктивності);

- *с*<sub>*p*</sub> питома масова теплоємність;
- *d* діаметр;
- $\Delta E$  енергія активації;
- F площа поверхні теплообміну;
- *f* відносна частка механізму кристалізації, пов'язаного із кристалізацію
   відповідно полімерної матриці;
- Δ*H*<sup>*o*</sup><sub>*m*</sub> ентальпія рівноважного плавлення;
- Δ*H<sub>m</sub>*, Δ*H<sub>mc</sub>* ентальпія плавлення композита та повністю кристалічного полімеру;
- К-коефіцієнт теплопередачі;
- *k* постійна Больцмана;
- *К<sub>m</sub>* приведений транспортний бар'єр;
- *К<sub>n</sub>* ефективна константа швидкості;
- т безрозмірний параметр форми;
- *n* псевдо параметр форми;
- P-тиск;
- p масова частка наповнювача, 0<p<1;
- *p*<sub>c</sub> значення *p*, яке відповідає порогу перколяції;
- Ph водневий показник конденсату;
- *Q<sub>max</sub>* максимальне значення теплового потоку;
- *Q* теплова потужність (теплопродуктивність);
- *Q*\* питома теплопродуктивність (теплопродуктивність на одиницю маси);
- q, к' показники ступеня у рівнянні Кіркпатріка і Маклахлана;
- *q*<sub>кр</sub> питома теплота кристалізації;
- *R'* коефіцієнт кореляції;
- *R* універсальна газова стала;
- $\Delta S$  зміна ентропії;

*t* – температура;

Т-абсолютна температура;

- $\Delta T$  температурний інтервал кристалізації;
- $T_N$ ,  $T_K$  температура початку і закінчення кристалізації;
- Т<sub>м</sub> температура розплаву, яка відповідає максимальному значенню теплового потоку;
- $T_{\max}^{e\kappa}$  максимальна температура експлуатації композита;
- *T*<sub>пл</sub>, *T*<sub>ст</sub> температура плавлення і склування;
- *X* вологовміст;

V - об'єм;

- V\* відносний об'єм (об'єм на одиницю маси);
- $V_t$  швидкість охолодження;

Z-енергія нуклеації;

- П, П<sub>рт</sub> пористість композитів и полімерної матриці;
- α коефіцієнт тепловіддачі;
- α\*- коефіцієнт надлишку повітря;
- ά відносна об'ємна частка кристалічної фази;
- Δλ відміна коефіцієнтів теплопровідності композитів, які отримані з використанням методів основаних на змішуванні компонентів у розплаві полімеру і у сухому вигляді;
- ε коефіцієнт інтенсифікації теплообміну;
- $\theta = t_{\rm B}/t_{\rm p}$  безрозмірна температура нагріваної води;
- $\lambda$  коефіцієнт теплопровідності;
- λ', λ'' коефіцієнт теплопровідності композиту у безпосередній близькості зліва
   p<sub>c-</sub> і праворуч p<sub>c+</sub> від порогу перколяції;
- λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub> коефіцієнт теплопровідності матеріалу матриці і наповнювача;
- $\rho$  густина;
- $\rho_p$ ,  $\rho_f$  густина полімерної матриці і наповнювача;
- *т* приведений час;
- χ ступень кристалічності композита;
- $\chi^2$  дисперсія;
- ω масова частка наповнювача.

Числа подібності:

Nu – число Нусельта;

Re-число Рейнольдса.

## ОСНОВНІ СКОРОЧЕННЯ:

КТП – кільцеві турбулізатори потоку

ГВС – системи горячого водопостачання;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

МА – механоактиваційний

ПЕ – поліетилен;

ПК – полікарбонат;

ПММА – поліметилметакрилат;

ПП – поліпропілен;

CVD – (Chemical vapor deposition) хімічне парофазне осадження.

Індекси:

б – барометричний;

в – вода;

вих – вихід;

вн – внутрішній;

вх – вхід;

г – гази;

гл – гладкий;

гг – грійні гази;

гв – грійна вода;

зв – зворотній;

зд – зведений;

к – котел;

кон – конденсаційний (конденсат);

м – мокрий термометр;

мах- максимальний;

н –номінальний;

нс – навколишнє середовище;

п – пара;

пв – повітря;

пов – поверхня;

- р-роса, ребро;
- с сухий термометр;
- сг сухі гази;
- сух сухий;
- ек експлуатації;
- N початок;
- К кінець;

#### ВСТУП

#### 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 роботи з науковими програмами, планами і темами. Основні результати роботи одержано при виконанні бюджетних тем: №: 1.7.1.867 «Розробка теплофізичних основ високоефективних технологій мікрофакельного

i утилізації теплових викидів котлоагрегатів спалювання палива i3 ДP нанокомпозитних матеріалів покриттів» (No застосуванням та 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 анізометричні 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 досліджень.* 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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів, що базуються на змішуванні компонентів у сухому вигляді і в розплаві полімеру.

3. За результатами досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомпозитів та традиційно застосовуваних матеріалів за характеристиками їх теплопродуктивності, компактності тощо.

5. Обгрунтувати вибір полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 теплоутилизаторами, виготовленими з полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомпозитів та обґрунтувати вибір їх концентраційних вмістів.

**Об'єкт дослідження** – теплофізичні властивості полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомпозиційних 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.

Обтрунтованість 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 нанокомпозитів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату і поліметилметакрилату при їх наповненні наночастинками BHT. кремнію, оксиду технічного вуглецю та мікрочастинками алюмінію або міді.
- 2. Виконано дослідження з порівняльного аналізу методів одержання полімерних мікро- і нанокомопозитів, 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. Ha результатів експериментів основі комплексу 3 визначення теплофізичних властивостей досліджуваних полімерних мікроi нанокомпозитів 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.
- Обґрунтовано вибір полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів 4. теплообмінних водогрійних i поверхонь повітрогрійних для теплоутилізаторів опалювальних котельних установок глибоким 3 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 нанокомпозитів для теплоутилізаторів комбінованих теплоутилізаційних систем з нагріванням зворотної тепломережної води та дуттьового 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 нанокомпозиційних матеріалів ДЛЯ допоміжного обладнання опалювальних котельних установок з системами (газопідігрівачі глибокої теплоутилізації різного типу, водоводяні теплообмінники тощо) за результатами досліджень їхніх температурних режимів та порівняльного аналізу основних теплотехнічних показників з відповідними традиційними аналогами.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблений типоряд високотеплопровідних композиційних полімерних матеріалів впроваджено на ТОВ «СВ Кліматехніка» (м. Миколаїв) та на фермерському господарстві «Орфей» (с. Дмитрівка, Березанського р-ну Миколаївської обл.) при виготовленні теплообмінного устаткування. Розроблені технології виготовлення грануляту, наповненого вуглецевими нанотрубками впроваджено на ТзОВ «Рубіжанський трубний завод» (м. Рубіжне Луганської обл.). Розроблені серії полімерного грануляту на ТзОВ «Калуський трубний завод» (м. Калуш Івано-Франківської обл.).

Особистий внесок здобувача. Автором самостійно проведено аналіз стану проблеми, розроблено ідею і тему дисертації, обґрунтовано методики експериментальних досліджень, аналіз виконано отриманих даних i 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 y рівноправному співавторстві з науковим консультантом, чл.-кор. НАН України Н.М. Фіалко.

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

**Публікації.** Основні результати роботи опубліковано у 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 дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків, переліку використаних джерел і додатків. Обсяг роботи становить 409 стор., включаючи 85 ілюстрацій та 30 таблиць. Перелік використаних літературних джерел містить 407 найменувань.

#### РОЗДІЛ 1

## СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ, МЕТА ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1. Дослідження теплофізичних властивостей полімерних мікро- та нанокомпозитів

Теплопровідні полімерні композити відкривають нові можливості для металевих деталей у ряді областей застосування, заміни включаючи електроніку, електродвигуни та генератори, теплообмінники тощо завдяки перевагам полімерів, таким як мала вага, стійкість до корозії і легкість обробки. Завдяки високій теплопровідністі вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є перспективним композитів. матеріалом теплопровідних Проте, теплопровідність для нанокомпозитов (полімер/нанотрубки) є відносно низькою в порівнянні з теплопровідністю власне ВНТ. Проблема, в першу чергу, виникає в зв'язку наявністю великого міжфазного термічного опору між ВНТ і полімерною матрицею, який перешкоджає передачі фононів, що домінують у передачі тепла в полімері та ВНТ.

Як відомо, у твердих тілах енергія транспортується фононами, електронами, або фотонами. Фононий механізм є основним механізмом теплопровідності в більшості полімерів, тому що вільний рух електронів в них неможливий [1]. Для розрахунку теплопровідності полімерів з урахуванням теоретичного прогнозу звичайно використовується рівняння Дебая:

$$\lambda = (c_p \cdot v \cdot l)/3,$$

де  $c_p$  – питома теплоємність; v – середня швидкість фононів; l – довжина вільного пробігу фонону.

Для полімерів *l* – є малою величиною (кілька ангстремів), шо обумовлено наявністю в них аморфних областей. На численних дефектам в полімерах в

аморфному стані відбувається фононне розсіяння, що веде до дуже низької теплопровідності полімерів [2-5].

Кристалічність полімеру теж значно впливає на їх теплопровідність, яка варіює від 0,2 Вт / (м · К) для аморфних полімерів (таких, як поліметилметакрилат (ПММА) або полістирол (ПС)) до 0,5 Вт / (м · К) для висококристалічних полімерів (таких, як поліетилен високої густини) [4, 6].

Однак в опублікованій літературі має місце велика розбіжність експериментальних даних щодо теплопровідності кристалічних полімерів. Іноді навіть зустрічаються суперечливі результати. Слід зауважити, ЩО теплопровідність полімерів залежить від багатьох факторів, таких як хімічна будова, міцність з'єднання, тип структури, молекулярна маса бічних груп, молекулярна щільність розподілу, тип і міцність дефектів або структурних неоднорідностей, умови обробки та температури тощо. Таким чином, завдяки розсіюванню фононів на границі між аморфною та кристалічною фазами і комплексом зазначених факторів у кристалічній фазі полімеру передбачення теплопровідності і кристалічності представляє значні складності.

Температурні залежності теплопровідності частково кристалічних і аморфних полімерів також можуть значно відрізнятися. При низькій температурі частково кристалічні полімери мають температурну залежність, подібну до дефектних кристалів, з максимумом в інтервалі температур близько 100 К, який зміщується до нижчих температур та більшої теплопровідності по мірі збільшення кристалічності [7, 8]. Тоді як аморфні полімери відтворюють температурну залежність, аналогічну залежності для неорганічного скла без екстремуму, але при цьому значна площа плато спостерігається В [9]. 3 низькотемпературному діапазоні підвищенням температури теплопровідність аморфного полімеру збільшується до температури склування (T<sub>g</sub>), і далі зменшується при температурі вище T<sub>g</sub> [10, 11]. Температурна залежність теплопровідності деяких аморфних і частково кристалічних

полімерів (ПЕ, ПС, ПТФЕ та епоксидної смоли) в більш широкому діапазоні температур (273-373 К) вказує на те, що теплопровідність аморфних полімерів зростає з температурою і є значно вищою в кристалічних областях, ніж у аморфних [12].

Відомо, що полімерні матеріали є низькотеплопровідними. З іншого боку, існує багато причин для збільшення теплопровідності полімерних матеріалів у різних областях, таких як силова електроніка, теплоенергетика тощо. Наприклад, при необхідності використання полімерних матеріалів як тепловідводів в електричних або електронних системах потрібні композити з теплопровідністю приблизно від 1 до 30 Вт/(м·К) [13]. Тому для подолання обмежень застосування традиційних полімерів актуальним є використання композиційних матеріалів на основі полімерів і дослідження їх теплофізичних властивостей.

Традиційно теплопровідність полімерів підвищується шляхом додавання в них теплопровідних наповнювачів, у тому числі графіту, сажі, вуглецевих волокон, керамічних або металевих частинок [14-18]. Варто відмітити, що для теплопровідності наповнювачів, як правило, має місце значний розкид даних. Теплопровідність залежить від кількох факторів: чистоти наповнювача, кристалічності полімерної матриці, розміру частинок, методу вимірювання та методу введення наповнювача в полімерну матрицю. Важливо також зазначити, що деякі матеріали, як правило, у вигляді волокон та шарів, характеризуються високою анізотропією і часто мають набагато більшу провідність вздовж головної осі або площини порівняно з перпендикулярним напрямком.

Велика ступінь наповнення (> 30 об.%), що, як правило, необхідна для досягнення відповідного рівня теплопровідності в теплопровідних полімерних композитах, ускладнює процес формування композиційних матеріалів. Дійсно, вимоги до обробки, такі як можливість екструдування та лиття під тиском, нерідко обмежують кількість наповнювачів у складі, а отже, і теплопровідність

[19]. Крім того, велика концентрація неорганічного наповнювача різко змінює механічну поведінку та густину полімеру. За цих причин отримання композитів з теплопровідністю більше 4 Вт/(м·К) та менш енергоємною обробкою полімерів є складним.

Перспективними є наповнювачі на основі вуглецю, які забезпечують високу теплопровідність і мають невелику вагу. Відомими традиційними наповнювачами на основі вуглецю є графіт, вуглецеве волокно та технічний вуглець (сажа). Графіт, ЯК правило, визнається кращим провідним наповнювачем через його високу теплопровідність, низьку вартість та досить високу диспергованість в полімерній матриці [20, 21]. Окремі графенові шари, що складають графіт, мають теплопровідність близько 800 Вт/(м·К) [22] і вище (теоретично оцінюється як 5300 Вт/(м·К) [23, 24]), що визначає високу теплопровідність графіту в цілому, яка, зазвичай, знаходиться в діапазоні від 100 до 400 Вт/(м·К). Терморозширений графіт (ТРГ) – відшарована форма графіту з шарами товщиною від 20 нм до 100 нм також використовується в полімерних композитах [25], теплопровідність яких залежить від ступеня відшарування [26], дисперсії в матриці [27] і співвідношення сторін ТРГ [28].

Ще одним важливим вуглецевим наповнювачем є вуглецеві волокна (ВВ). Композити полімер/ВВ, були розглянуті у роботі [29]. Оскільки ВВ характеризуються кільцевою геометрією, паралельною осі волокна, то теплопровідні властивості вздовж осі волокон значно відрізняються від їх властивостей в поперечного напрямку (в осьовому напрямку вона може досягати 2000 Вт / (м·К) порівняно з 10 ~ 110 Вт / (м·К) у поперечному напрямку [30, 31]), що безпосередньо впливає на теплопровідність орієнтованих композитів [32, 33].

Частинки технічного вуглецю є глобулами, що складаються з деградованих графітових структур із характерним для них розміром частинок (10-500 нм) та площею поверхні (25-150 м<sup>2</sup>/г) [14]. Показано, що технічний

вуглець більше сприяє збільшенню електропровідності, ніж теплопровідності [34-36].

Також важливими наповнювачами для полімерів є металеві частинки, які обумовлюють збільшення теплопровідності в отриманих композитах. Однак, якщо значно наповнювати металевими частинками полімерні матриці, то це призводить до збільшення ваги композиційного матеріалу, і таким чином, обмежує застосування таких матеріалів у випадку необхідності малої ваги. Металеві частинки, що використовуються для підвищення теплопровідності, включають порошки з алюмінію, срібла, міді, нікелю тощо. Полімери, модифіковані включенням металевих частинок, на основі таких полімерних матриць, як поліетилен [37], поліпропілен [38], поліамід [39], полівінілхлорид та епоксидні смоли [40], характеризуються теплопровідними властивостями композитів, які залежать від теплопровідності металевих наповнювачів, форми і розміру частинок, об'ємної частки та просторового розташування в полімерній матриці. Також у якості наповнювачів використовуються деякі керамічні матеріали, такі як нітрид алюмінію (AlN), нітрид бору (BN), карбід кремнію (SiC) та оксид берилію (BeO) через їх високу теплопровідність [41, 42]. Встановлено, що на теплопровідність композитів з керамічним наповнювачем впливає густина упаковки наповнювача [43], розмір і розподіл частинок [44,45], обробка поверхні [46] та способи змішування [47].

Інтерес до застосування нанонаповнювачів у полімерних матрицях полягає у можливості досягнення унікальних властивостей (висока тепло- та електропровідність, високий модуль пружності тощо) при використанні нанорозмірів і екстремально малих пропорцій наповнювачів. Так, у роботі [48] узагальнено шість взаємопов'язаних характеристик нанокомпозитів, що переважають мікрокомпозити, а саме : 1) поріг перколяціі (біля 0,1-2 об.%); 2) орієнтація і взаєморозташування, що виникають при малих об'ємних вмістах; 3) велика густина частинок на одиницю об'єму (10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> част./мкм<sup>3</sup>); 4) велика

площа поверхні на одиницю об'єму частинок ( $10^3 - 10^4 \text{ м}^2/\text{мл}$ ); 5) короткі відстані (10-50 нм при 1-8 об.%); 6) зіставні масштаби розмірів наночастинок, а також відстані між частинками та радіусом інерції полімерних ланцюгів. Для теплопровідності полімерів різні пілвишення використовуються високотеплопровідні наночастинки. Для прикладу поліетилен високої густини, заповнений 7 об.% терморозширеного графіту з нанометровим розміром, має теплопровідність 1,59 Вт/(м·К), що у двічі більше, ніж у мікрокомпозитів (0,78 Вт/(м·К)), при однаковому об'ємі наповнювача [49]. Нанокомпозити на основі полівінілбутірала (ПВБ), полістиролу ПС, поліметилметакрилату ПММА і поліетиленвінілового спирту (ПЕВС) при наповненні 24 мас. %. нітрида бора мають теплопровідність 1,80; 3,61; 3,16; і 2,50 Вт/(м·К) відповідно [50]. Показано, ЩО вуглецеве нановолокно теж покращує теплопровідність полімерних композитів [51,52]. Однак найбільш використовуваними та вивченими наночастинками для покращення теплопровідності є вуглецеві нанотрубки (одношарові чи багатошарові).

Для математичного опису концентраційної залежності теплопровідності може бути використано багато рівнянь [54, 55]. Всі вони дають значення в інтервалі від найбільшої теплопровідності у двофазній системі (система у вигляді паралельних пластин (фаз), які розташовані в напрямку теплового потоку і мають теплопровідність  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$ ):

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_1 (1 - \varphi) + \lambda_2 \varphi, \qquad (1.1)$$

до найменшої теплопровідності в системі ряду укладених одна на одну пластин (фаз) в напрямку теплового потоку:

$$\lambda_{\perp} = 1/[(1-\varphi)/\lambda_1 + \varphi/\lambda_2], \qquad (1.2)$$

де  $\varphi$  є концентрація пластин, що мають теплопровідність  $\lambda_2$ . Ці співвідношення представлені на рис. 1.1 [40].

При наповненні полімеру теплопровідність композиту зростає. Рівняння, що описує залежність теплопровідності від концентрації наповнювача, було запропоноване для цього випадку в [53]:

$$\log \lambda = \log \lambda_p + (\log \lambda_f - \log \lambda_p)(\varphi / F)^N.$$
(1.3)

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



Рис. 1.1. Теплопровідність двофазної системи в залежності від складу системи:
1 – найбільше значення λ<sub>∥</sub>, розраховане за рівнянням (1.5), 2 - найменше значення λ<sub>⊥</sub>, розраховане за формулою (1.6), 3 - теплопровідність, розрахована у відповідності з рівнянням Ліхтенекера.

Ліхтенекера, і поведінка системи слідує залежності Ліхтенекера. Значення F = 1 означає, що наповнювач заповнює весь об'єм композиту, коли  $\varphi = F$ , тобто вміст наповнювача змінюється з 0 до 1, і в такому разі  $\lambda_F = \lambda_f$ . Цей випадок реалізується для систем з безперервною другою фазою, наприклад, для сплавів або розчинів. Якщо друга фаза є дисперсним наповнювачем, то значення *F* береться до уваги співвідношенням  $\varphi/F$ , яке також змінюється від 0 до 1.

В роботі [54] було показано, що для композитів, які містять наповнювачі з різними значеннями F, теплопровідність збільшується швидше в системах з більш низькими значеннями F. Таку поведінку можна прослідкувати для композитів з міддю (F = 0,30) порівняно з композитами, що містять нікель (F = 0,51). Це обумовлено тим фактором, що при одному і тому ж значенні Fчастинки знаходяться ближче одна до одної в системі з меншим значенням F. У такій системі передача тепла від частинки до частинки легша внаслідок більш тонких полімерних прошарків між частинками. Таким чином, як і у випадку електропровідності, пакінг-фактор F є важливим параметром, який дозволяє брати до уваги реальні геометричні характеристики наповнювача.

# 1.2. Механізми та кінетика кристалізації полімерних мікро- та нанокомпозитів

Згідно класичних уявлень, при охолодженні рівноважного розплаву при деякій температурі локальні флуктуації густини досягають такого розміру, що вони стають необоротними. Іншими словами, у матеріалі виникають центри зародкоутворення нового фізичного стану речовини.

З термодинамічної точки зору, кристалізація — це процес, аналогічний плавленню, однак протікає не при перегріванні кристалічного тіла вище температури  $T_m^0$ , яка відповідає двофазній рівновазі розплав-кристал, а навпаки,

при переохолодженні розплаву нижче  $T_m^0$  [56]. Однак, процес плавлення не може розглядатися як "віддзеркалення" кристалізації; наприклад, швидкість ізотермічного плавлення КВЛ селену та поліетилену по мірі підвищення температури зростають від нуля практично лінійно, тоді як експериментальне спостереження кристалізації з розплаву починається лише після значного переохолодження [57].

Пояснення цього явища базується на уявленні, що перехід розплав-кристал можливий лише за умови подолання енергетичного бар'єру, який потрібен для утворення стабільного зародка кристалічної фази. Це витікає з наступних міркувань. Нехай  $\alpha$  – фаза (розплав) з хімічним потенціалом µ $\alpha$  складається з N молекул. Перехід деякої частини молекул в нову  $\beta$  – фазу (кристал) з хімічним потенціалом µ $\beta \neq \mu \alpha$  призведе до утворення міжфазової поверхні розділу. З метою спрощення термодинамічного аналізу Гіббс запропонував замінити реальну міжфазову поверхню розподілу умовною (математичною), при переході через яку хімічний потенціал змінюється стрибкоподібно. В рамках цього підходу результуюча система буде складатися: з  $N\alpha$  молекул  $\alpha$  – фази та хімічним потенціалом µ $\beta$ ; NS молекул поверхні розподілу з хімічним потенціалом µ $\beta$ .

За визначенням, енергію Гіббса цих фаз можна записати:  $G\alpha = N\alpha\mu\alpha$ ,  $G\beta = N\beta\mu\beta$  та  $GS = NS\mu S$ . Враховуючи можливість зміни форми поверхні розділу, тобто зміну її площі S та двох головних радіусів кривизни  $R_1$ ,  $R_2$ , можна визначити зміну енергії Гіббса системи при переході з початкового стану ( $G_1 = N\mu\alpha$ ) в кінцевий ( $G_2 = G\alpha + G\beta + GS$ ):

$$\Delta G = G_2 - G_1 = N^{\beta} (\mu^{\beta} - \mu^{\alpha}) + N^{s} (\mu^{s} - \mu^{\alpha}) + \sigma S.$$
(1.4)

Припускаючи, що NS = 0, а  $N\beta = \rho\beta V\beta$ , отримаємо:

$$\Delta G = \rho^{\beta} V^{\beta} \left( \mu^{\beta} - \mu^{\alpha} \right) + \sigma S. \tag{1.5}$$

З цього рівняння випливає, що навіть при рівноважній температурі переходу з однієї фази в іншу, коли хімічні потенціали двох фаз рівні між собою,  $\Delta G \neq 0$ . Можна зробити висновок, що утворенню нової фази в цих умовах перешкоджає енергетичний бар'єр, пов'язаний з наявністю поверхневої енергії на міжфазній поверхні розділу.

Процес кристалізації полімерів та низькомолекулярних рідин з розплаву протікає за механізмом нуклеації на критичних флуктуаціях густини і наступного росту макроскопічної кристалічної фази. Зміна термодинамічного потенціалу при утворенні зародка кристалізації в ізотропному розплаві, складається з "об'ємної"  $V\Delta g$  та "поверхневої"  $\gamma S$  складових [58]:

$$\Delta G_f = \gamma S - V \Delta g, \tag{1.6}$$

де γ – сумарна міжфазна вільна поверхнева енергія на межі розділу розплав – кристал, V і S – об'єм і площа поверхні зародка, Дg – "рушійна сила" кристалізації (різниця енергії Гіббса розплаву і кристалу при переохолодженні).

З виразу (1.6) витікає, що кожному переохолодженню відповідає критичний розмір сферичного зародка кристалізації  $r^*$  (рис.1.2.а), нижче якого визначальним є перший член виразу (1.6), і тому зародок нестабільний ( $\Delta G > 0$ ), по мірі зменшення відношення поверхні до об'єму при  $r > r^*$  зародок стає стабільним ( $\Delta G < 0$ ), тобто збільшується внесок другої складової рівняння.

Таким чином, виникнення енергетичного бар'єру зародкоутворення відображає відміну структуру областей близького порядку в розплаві, з одного боку, і дальнього порядку в кристалі – з іншого. Для простої моделі зародка, форма якого є паралелепіпед з висотою *с* та квадратною основою зі сторонами *а* рівняння (1.6) можна записати:

$$\Delta G = 4ac\sigma_1 + 2a^2\sigma_2 - a^2c\Delta g. \tag{1.7}$$

Неважко помітити, що розглянутий критичний зародок кристалізації має рівноважну форму, оскільки для критичного зародка повинна виконуватися умова  $(d/dr)(\Delta G) = 0$  (рис.1.2 а). Після перетворення отримаємо пропорцію:

$$a^*/\sigma_1 = c^*/\sigma_2, \tag{1.8}$$

де  $\sigma_1, \sigma_2$  – поверхневі вільні енергії бокових і торцевих граней.

За правилом Вульфа [59], це є умова для рівноважної форми кристалу. Вирази (1.7), (1.8) носять загальний характер, тому їх можна використати для опису зародкоутворення розплавів полімерів. В цьому випадку (рис.1.2 б) абсолютний максимум  $\Delta G$  приходиться на момент утворення першої складки, а подальше зниження  $\Delta G$  буде описуватися ламаною, вершина якої відповідає приєднанню до зростаючої грані КСЛ наступної складки.

Процес перетворення розплав – кристал можна представити як поступове заповнення об'єму розплаву V, кристалічними утвореннями об'єму  $v_i$ , які зростають. Таким чином, якщо кристалізація протікає шляхом тривимірного росту з постійною швидкістю  $\hat{G}_R$  на "атермічних" зародках, об'ємна концентрація яких  $N_R$  є постійною незалежно від часу і температури, то об'ємна ступінь перетворень до моменту часу *t*, може бути виражена співвідношенням:

$$\alpha_t = N_R \nu_i / V = K_{3,a} t^n, \tag{1.9}$$

де  $K_{3,a} = 4\pi \hat{G}_R^3 N_R / 3$ ; n = 3.

Якщо число центрів кристалізації не є постійним, а відбувається з деякою швидкістю  $J_R = dN_R/dt$ , то в цьому випадку

$$\alpha_t = \int_{\tau=0}^{\tau=t} J_R 4\pi \, \hat{G}_R^3 (t-\tau)^3 d\tau = K_{3,a} t^n, \tag{1.10}$$

де n = 4;  $\tau$  – час зародкоутворення.

Лінійна залежність  $lg\alpha_t$  від lgt спостерігається в області малих перетворень. Однак, після досягнення деякого критичного ступеня перетворення  $\alpha_t^*$ ,при якому поверхні почнуть стикатися, подальший ріст в



Рис. 1.2. Зміна енергії Гіббса при утворенні зародка кристалізації в низькомолекулярній рідині (а) та розплаві полімеру (б) в залежності від розміру зародка.

зонах стикання зупиниться і кристалізація повинна сповільнитися. Цей ефект може бути емпірично враховано в рамках уявлень, що швидкість кристалізації повинна залежати від об'ємної частки незакристалізованого розплаву  $1 - \alpha_t$ , тобто  $d\alpha_t/dt = nK_nt^{n-1}(1 - \alpha_t)$  [60-62]. Цю проблему було математично строго розв'язано Коломогоровим і Аврамі. Аналогічний результат можна отримати, інтегруючи останній вираз [63-66]. Таким чином, рівняння Колмогорова-Аврамі:

$$\alpha_t = 1 - \exp(-K_n t^n). \tag{1.11}$$

Проблема структуроутворення полімерних мікро- і нанокомпозитів була розглянута у багатьох роботах, так як кристалізація полімерних композитів є фактором, що впливає на теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів. Так у роботі (67) показано, що для політриметилентерафтолату та поліпропілентерафтолату показник Аврамі значно відрізняється (n = 2,5-3,1 – для ненаповнених та n = 3,5-4,3 – наповнених полімерів) від композитів наповнених наночастинками BaSO<sub>4</sub>. Дане збільшення показника Аврамі пов'язано з тим, що кристалізація відбувається і на наночастинках сульфата барія. Аналогічна ситуація спостерігається для композитів ПП/модифікований монтморилоніт (68) При неізотермічній кристалізації значення показника Аврамі зменшується, як було показано у роботі (69), оскільки швидкість охолодження зростає, а значення n композитів на основі поліетеретеркетону (ПЕЕК), наповненого оксидом алюмінію, буде вищею, ніж у ненаповненого ПЕЕК. Окрім зміни показника Аврамі п для композиційних матеріалів він змінюється в рамках ненаповненої полімерної матриці при зміні швидкості охолодженя (68, 70, 71). Також слід відмітити, що у роботах (72-80) показано вплив розміру наповнювачів на ступінь кристалічності композиційних матеріалів, яка визначалась з ендотерм плавлення.

- 1.3. Методи отримання полімерних мікро- та нанокомпозитів та їх вплив на теплофізичні властивості матеріалів
  - 1.3.1. Порівняльний аналіз методів отримання полімерних мікро- та нанокомпозитів

Висока поверхнева енергія і малий розмір наночастинок вимагають модифікації традиційних способів змішування і розробки нових, спеціально пристосованих для подолання зазначених обмежень. Так аналізуючи основні методи отримання полімерних мікро- і нанокомозити можна зробити такі висновки:

 - змішування в розчині забезпечує ефективне дезагрегірування наночастинок. Однак цей метод непридатний для нерозчинних полімерів;

– змішування в розплаві неефективне щодо руйнування агрегатів наночастинок, але найчастіше застосовуване для великомасштабного виробництва;

 полімеризація in situ забезпечує сильну взаємодію наповнювача і матриці, що необхідно в ряді випадків;

використання термореактивних матриць аналогічно змішуванню в розчині;

### Змішування у розчині

Одним із досить поширених методів формування композитів, наповнених нанодисперсними частинками, є змішування у розчині [81-92]. Перевагою вищенаведеного методу формування композитів є низька в'язкість розчину полімеру, завдяки чому полегшується рівномірне розподілення наночастинок по об'єму полімерної матриці. Недоліком цього методу є необхідність розчиняти полімер, що виявляється досить складним для деяких типів

полімерів. Крім цього, до недоліків наведеного методу можна віднести використання розчинників, що можуть бути речовинами, шкідливими для організму людини. Даний фактор є значним мінусом при впровадженні вищезгаданого методу у промисловість.

## Змішування в розплаві.

Змішування у розплаві – ще один поширений метод для виготовлення полімерних нанокомпозитів. Термопластичні полімери, такі як поліпропілен [89], полістирол [90], полі(етилен-2,6-нафталат) [91], в цьому випадку можуть бути приготовлені як матричні матеріали. Основною перевагою методу є те, що для розподілу наночастинок в матриці розчинник непотрібний. При змішуванні у розплаві використовують високу температуру і зусилля зсуву для розподілу вуглецевих нанотрубок в полімерній матриці; метод найбільш сумісний з існуючими промисловими технічними засобами. Спеціальне обладнання, таке як екструдери, машини для лиття, які можна експлуатувати при підвищеній температурі і генерації великих зсувних зусиль, зручно використовувати для розподілу наночастинок в матриці. Змішування у розплаві або варіанти цієї техніки часто використовуються для виготовлення ПНК, наповнених ВНТ, у формі композитних волокон. У порівнянні з методами змішування розчинів цей метод вважається менш ефективним для розподілення вуглецевих нанотрубок в застосування обмежене полімерах, i його низькими концентраціями наповнювача в термопластичних матрицях [92]. Крім того, він неефективний в плані руйнування агрегатів наночастинок і може руйнувати самі нанотрубки, проте він найзручніший для великомасштабних виробництв.

Підсумовуючи, слід зазначити, що найбільш прийнятним методом формування нанокомпозитів, зокрема, – на основі термопластичних полімерів, є введення нанонаповнювачів методом змішування у розплаві. Проте цей метод не забезпечує рівномірного розподілу частинок наповнювача в термопластичній матриці, зокрема, у поліпропілені, – через високу в'язкість полімерного розплаву.

# 1.3.2. Вплив методів отримання полімерних мікро- та нанокомпозитів на їх теплофізичні властивості

Аналіз експериментальних даних по теплопровідності високонаповнених композитів показує великий розбіг значень: від 1,6 до 32,5 Вт / (м·К), які були отримані різними методами.

В роботі [94] було досягнуте значення теплопровідності 32,5 Вт / м·К для композиту на основі полібензоксазіна, що містить 78,5 об. частка, % нітриду бору (BN), були отримані з розплаву полімеру. Дане екстремально високе значення для матеріалу на полімерній основі пояснюється, головним чином, формуванням теплопровідної сітки наповнювача з низьким граничним теплоопором. Полібензоксазін (BN) має дуже низьку в'язкість розплаву, що потрібно для ефективного змочування поверхні наповнювача і рівномірного розподілу зв'язуючої речовини за обсягом наповнювача. Останнє дозволяє сформувати тонкий граничний шар в композиті, що необхідно для досягнення мінімального граничного теплоопору. Полібензоксазін характеризується високою адгезією до поверхні частинок наповнювача, що важливо в забезпеченні високої теплопровідності і механічних властивостей блокових виробів. Наповнювач BN являє собою великі агрегати з плоских кристалів із середнім розміром 225 мкм і бімодальним розподілом часток за розміром, що дозволяє домогтися більш високої щільності укладки частинок наповнювача в композиті. Останнє важливе для максимізації числа контактів в сформованій наповнювачем теплопровідній сітці. Крім того, використання великих часток ВN наповнювача сприяє зниженню граничного теплового шару BN-BN, оскільки зі збільшенням розміру часток загальна протяжність меж зменшується.

В роботі [95] проводилися порівняльні дослідження впливу вибухового і статичного пресування на теплопровідність високонаповнених композитів бронза-поліімід. Було встановлено, що застосування методу вибухового пресування дозволяє різко підвищити теплопровідність композиту на основі поліїміду, що містить 70 об. часток % бронзи, з 4 до 23 Вт/(м·К). Вибухове € перспективним способом одержання пресування високонаповнених бронзополіімідних композитів, ЩО забезпечує одночасне пресування, формування консолідацію порошків. та При вибуховому пресуванні відбувається два паралельні процеси - зварювання металевих частинок наповнювача з утворенням каркасу, і термодинамічна активація полімеру і наповнювача з реалізацією між ними підвищеної адгезійної взаємодії.

В роботі [96] проводили дослідження теплопровідності 25 типів високонаповнених композитів системи BN-епоксидної смоли, отриманих методом гарячого пресування. З метою поліпшення теплопровідності попередньо проводилося сіланірування поверхні частинок BN. Значення теплопровідності 2,91; 3,95 і 10,1 Вт / (м·К) були отримані для композитів, що містять одиночну добавку гексагонального *h-BN*, кубічного *c-BN* і конгламерат гексагонального BN, відповідно. Дані показники були додатково покращені до 5,26; 5,94 і 12,3 Вт/(м·К), відповідно, при введенні більш дрібних порошків AlN, що дозволило збільшити щільність укладання частинок наповнювача в композиті. Також повідомляється про сильний вплив на теплопровідність орієнтації плоских частинок BN в композиті.

В роботі [97] вивчали теплопровідність композитів на основі поліаміду, наповнених частками міді різної форми і морфології. Зразки отримували шляхом змішування у розплаві полімеру в екструдері при температурі 270 °С і лиття під тиском при 270 °С. Були отримані значення теплопровідності 3,66;

8,71 і 11,57 Вт/(м·К) для композитів, що містять 60 об.% частинок міді сферичної форми, 30 об.% волокнистих частинок міді або 60 об.% пластинчастих частинок міді. Відповідно, було показано вплив форми і розміру наповнювача, де волокнисті частинки виявилися найбільш ефективними, оскільки здатні були сформувати безперервну теплопровідну сітку при менших ступенях наповнення.

Попередня хімічна обробка поверхні наповнювача може ефективно підвищувати теплопровідні характеристики полімерматричних композитів. Наприклад, в роботі [93] повідомлялося про підвищення теплопровідності високонаповненого композиту *BN*-епоксидної смоли з 5,5 до 10,3 Вт / (м·К) за рахунок сіланірування (2,4 мас.%) частинок *BN*. Разом з тим повідомляється, що при підвищеному вмісті силану (більше 2,4 мас.%) теплопровідність композиту починає знижуватися через збільшення товщини граничного шару.

В роботі [98] була отримана теплопровідність 8,2 Вт / (м·К) для композитів на епоксидній основі (методом змішуванні у розплаві), що містять 74 об.% частинок AlN сферичної форми з бімодальним розподілом за розміром. Одним з факторів для досягнення результату є знаходження оптимального гранулометричного складу порошкового наповнювача з метою забезпечення високої щільності укладки частинок в композиті.

В роботі [99] отримана теплопровідність 4,5 Вт / (м·К) для композитів на епоксидній основі, що містять 80 об. % частинок  $Al_2O_3$  сферичної форми з мультимодальним розподілом за розміром (2-120 мкм). Автори роботи припустили, що наповнювач формує кластери із частинок, що щільно контактують в полімерній матриці, коли об'ємний зміст наповнювача перевищує поріг перколяції, що становить близько 15 об. %. Теплопередача в матеріалі здійснюється через кордони часток наповнювача, які щільно контактують один з одним і перебувають в кластері. Згідно наведеній моделі, ймовірність частки перебувати в кластері пропорційна об'ємній частці наповнювача.

В роботі [100] була отримана теплопровідність 4,1 Вт / м·К для композитів на епоксидній основі, що містять 80 об. частка, % частинок алмазного порошку з мультимодальним розподілом за розміром (1-100 мкм).

В роботі [101] була отримана теплопровідність 1,6 Вт / м·К для композитів на епоксидної основі, що містять 48 об. частки, % частинок алюмінію порошку. Ці значення є невисокими у порівнянні з розглянутими вище роботами. Ймовірною причиною можуть бути особливості виготовлення блочних зразків, де була відсутня подача тиску, як випливає з опису методики. Отже, контакт між частинками наповнювача виявляється менш щільним, а сам зразок міг містити включення повітря, в порівнянні з виготовленими під тиском об'ємними зразками.

В роботі [102] була отримана теплопровідність 1,74 Вт / м·К для композитів на основі полівінілденфториду, що містять 70 мас. частки, % частинок алюмінію пластівчастої форми розміром 40 мкм. В даному прикладі невисоке значення теплопровідності, в порівнянні з розглянутими вище роботами, може бути пов'язано з матеріалом матриці полівінілденфториду, який, в порівнянні з епоксидною смолою, має більш високу в'язкість розплаву і слабкі властивості. Отже. технології алгезивні в виробництва високонаповнених композитів існує безліч факторів, які можуть впливати на матеріалу. Методика змішування теплові властивості наповнювача 3 полімерною зв'язуючою речовиною [103], а також методика отримання блокових виробів впливає на ступінь неоднорідності структури композиту (контакт між частинками наповнювача, пористість, градієнти щільності і т.д.).

Щільність упаковки частинок наповнювача [104] визначає граничну ступінь наповнення в полімері [105], яку можна підвищити за рахунок варіювання гранулометричного складу порошку [106]. В'язкість полімерної
матриці визначає ступінь однорідності розподілу наповнювача, змочування поверхні частинок наповнювачів, адгезійні граничні ефекти, а також механічну поведінку високонаповненого композиту.

Оптимальними вимогами для підвищення теплопровідності дисперснонаповнених полімерів є застосування полімерних матриць з низькою в'язкістю та м'яких теплопровідних наповнювачів [107] з широким або мультимодальним розподілом часток за розмірами, високою швидкістю змішування для досягнення рівномірного розподілу наповнювача в матриці [108] і високим тиском в ході формування виробів для отримання щільних структур.

Інша ситуація спостерігається при використанні нанорозмірних наповнювачів. Зазвичай, наночастинки диспергують в матеріалі матриці безпосередньо в процесі виробництва нанокомпозиту. Зміст нанонаповнювача може бути відносно низьким (0,5 до 5 мас.%). Поліпшення властивостей матеріалу стає можливим за рахунок високого ступеня впливу розвиненої поверхні наповнювача на впорядкування розташування елементів в системах з випадково сформованою структурою. Особливо великий цей ефект при введенні до складу матриці наночастинок, що мають трубчасту форму.

З іншого боку, нанорозмірний характер частинок наповнювача може призводити до отримання композиційних матеріалів, які мають структури і властивості, які відрізняються від мікророзмірних композитів. Наприклад, введення в полімерну матрицю деяких нанорозмірних наповнювачів надає їй негорючість і вогнезахисні властивості, а також здатність до біорозпаду. У ряді випадків введення до складу композиту всього 5 мас. % нанорозмірних наповнювачів дозволяє в 5-15 разів знизити газопроникність [109] матеріалу й істотно поліпшити його тріщиностійкість та зносостійкість [110], як у порівнянні з вихідним полімером, так і в порівнянні з полімерним композитом, що містить 20-30 мас.% традиційного мікроразмірного наповнювача.

Одержання матеріалів з комплексом покращених чи нових властивостей можна забезпечити створенням полімерних нанокомпозитів (ПНК), які дають широкий функціональних матеріалів спектр для використання В найрізноманітніших галузях господарства. Багатьма своїми властивостями композити значно перевищують традиційні полімерні матеріали [111, 112] і дозволяють створювати нові системи, які можуть задовольняти постійно зростаючі потреби суспільства в нових матеріалах [113-118]. Характеристики композитних матеріалів завжди покращували введенням наповнювачів [119, 120]. За їх допомогою можна змінювати стійкість до стирання та зношування [121], до радіоактивного впливу [122]. Як наповнювачі для полімерів використовують різні неорганічні [123] та органічні речовини широкого спектра розмірів та форм [123, 124]. Відомо використання таких наповнювачів, як деревина [125], шовк, скло [126], вуглецеві волокна [127, 128] та інші вуглецеві матеріали [129]. Важлива особливість нанокомпозитів полягає в тому, що поліпшення властивостей досягається при дуже низьких концентраціях армуючих наповнювачів (як правило  $\leq 5$  % мас.) і сильно залежить від ступеня дисперсності нанонаповнювача та міжфазної адгезії нанонаповнювач – матриця [130]. Це викликано більш великою площею (в об'ємному співвідношенні) поверхні нанодомішків в порівнянні з мікро- і макродомішками.

Диспергування ВНТ в термопластичних полімерах відбувається кількома послідовними етапами, починаючи зі змочування агломератів ВНТ розплавом полімеру, всмоктування розплаву полімеру в агломерати ВНТ, розпаду ослаблених в процесі інфільтрації агломератів на фракції і (зі зменшенням внутрішніх сил Ван дер Ваальса) дрібні фрактали, розмиванням або розривом з їх подальшим розподілом в полімерній матриці. Цей механізм дисперсії наповнювача залежить від методу обробки, технологічного режиму та природи полімеру і вуглецевих нанотрубок. Для ефективного змочування первинних агломератів ВНТ в полімерному розплаві різниця міжфазної енергії між полімером і ВНТ повинна бути на мінімальному рівні.

Металополімери - композиційні матеріали, що містять частинки металу в полімерній матриці, отримують декількома методами: термічним розкладанням металовмісних з'єднань в розчині-розплаві полімеру, конденсацією парів полімерну підкладку, капсулювання металу на наночастинок політетрафторетиленом, електрохімічним осадженням металевих наночастинок в полімерах [131]. Введення в полімерну матрицю металевих частинок з розмірами більшими, ніж відстань між ланцюгами, зшивками і кристалічними порушення структури полімеру і погіршення блоками, призводить до спостерігалося властивостей композиту. Цe й під час використання мікрочастинок металу.

Зі зменшенням розмірів частинок металу і полімеру змінюються і властивості композиційного матеріалу. Зміна частки кордонів розподілу дозволяє змінювати властивості матеріалу. Металеві наночастинки наповнювача призводять до реорганізації надмолекулярної структури полімерної матриці [132].

Особливу роль у створенні полімерних нанокопозиційних матеріалів відіграють термопластичні полімерні матриці. Основу термопластів складають полімери, макромолекули яких мають лінійну чи розгалужену структуру і при нагріванні хімічно не взаємодіють між собою, і тому не втрачають здатності до подальшої (багаторазової) переробки. Термопластичні полімери характеризуються невеликою усадкою (1...3%), їх можна не лише плавити, але й розчиняти, вони зручні в переробці, не складні у виробництві тощо.

Композити на основі термопластів мають необмежений термін зберігання, скорочений у декілька разів цикл переробки. У зв'язку з короткочасністю розігріву заготовки процес формування деталі з них менш енергоємний, особливо в умовах великомасштабного виробництва. Це спрощує

конфігурації. підвищує одержання деталей складної продуктивність обладнання, створюючи передумови для його автоматизації. При цьому досягається повне відтворення розмірів. Композити не токсичні, не виділяють розчинників, вибухобезпечні. Отже, технологія переробки термопластів є екологічно чистою. Вельми важливою є можливість створення безвідходного виробництва – матеріал можна використовувати повторно як в'яжучі речовини з термопластів – у вигляді плівок, волокон. Застосування таких конструкційних термопластів, як полісульфон, поліефірімід, поліфеніленсульфід, полікетони, вартістю. поліакрилати стримується ïΧ високою Однак виробництво композиційних матеріалів на основі нових термопластів збільшується, бо висока вартість компенсується їх ефективним використанням. Застосування їх у ряді випадків є єдиною можливістю вирішити проблему вибору матеріалів в електроніці, машинобудуванні та інших галузях. Для поліпшення властивостей конструкційних термопластів загальнотехнічного призначення використовують різні наповнювачі.

Нанокомпозити основі полімерів можуть бути отримані на 3 використанням нанорозмірних наповнювачів, які можна розділити на три категорії: наночастинки, нанотрубки і наношари. Зокрема, проводяться інтенсивні дослідження з використання нанорозмірних наповнювачів для підвищення теплопровідності полімерів. Є літературні дані щодо підвищення теплопровідності полімерів введенням вуглецевих нановолокон [133], [134] і нанотрубок. Останні, володіючи одночасно унікальним співвідношенням сторін і високою теплопровідністю, можуть формувати перколяційні сітки при дуже низьких ступенях наповнення. Недавні вимірювання теплопровідності однієї багатошарової вуглецевої нанотрубки підтвердили значення в 3000 Вт / м·К [135] і вище 2000 Вт / м·К для одношарової вуглецевої нанотрубки (ОВНТ) Проте, пряме кількісне вимірювання теплопровідності окремих [136]. нанатрубок залишається складним завданням через технологічні труднощі,

пов'язані з нановимірюваннями [137]. З цієї причини значення коефіцієнтів теплопровідності УНТ в літературних джерелах, як правило, приводиться на основі теоретичного моделювання і непрямих експериментів [138-141], з чим і пов'язаний значний розкид значень: від 2000 до 6000 Вт / м·К.

Змішування в розчині є одним з найбільш часто використовуваних методів по отриманню полімерів, наповнених ВНТ. Даний метод включає три основні стадії: диспергування ВНТ у відповідному розчиннику, змішування з розчином полімеру і отримання композиту шляхом осадження або лиття плівок [142]. створення суспензій з необроблених ВНТ Для часто потрібне використання ультразвуку високої потужності. Термообробка [143], обробка кислотами [144] і функціоналізація ВНТ [145], [146] часто використовуються для стабілізації дисперсій ВНТ. Були приготовлені композити з ВНТ на основі різних полімерів. в TOMV числі поліакрилонітрил / OBHT [147]. поліметилметакрилат / ВНТ [148, 149]. Однак метод змішування в розчині обмежений полімерами, які вільно розчиняються в розчинниках, що підходять для створення стабільної суспензії ВНТ. Зручним, економічно вигідним способом створення композитів полімер / ВНТ є метод змішування в розплаві. Даний метод використовує високу температуру і високоенергетичні сили для розподілу ВНТ в термопластичних полімерних матрицях, за допомогою звичайного устаткування для промислової переробки полімерів. Змішування в розплаві підходить для всіх основних типів полімерів, в тому числі поліолефіни, поліаміди, поліефіри та інші, проте в порівнянні з методом змішування в розчині, менш ефективний для рівномірного розподілу ВНТ в полімерній матриці.

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ), незважаючи на високу механічну міцність, стійкі до критичних деформацій згинання, розтягування, стискання, які здійснюються за рахунок перебудови структури без порушення суцільності. Для них характерний телескопічний ефект, вони впливають на надмолекулярну структуру, а велика площа поверхні – на можливість реалізації більш ефективної передачі навантаження від матриці до наповнювача [150]. ВНТ можна застосовувати в різних областях сучасної електроніки, матеріалознавства, енергетиці, хімії та медицини [151].

Постійне вартості ВНТ, особливо зниження багатошарових, **i**3 збільшенням попиту і виробничих можливостей сприяє створенню ринку полімерів, наповнених ВНТ. Широкий спектр властивостей дозволить застосовувати ці матеріали у багатьох галузях господарства, оскільки вони стійкі при надвисоких та наднизьких температурах, в агресивних середовищах і мають підвищену біосумісність. Тенденція ВНТ утворювати агломерати за рахунок сил Ван дер Ваальса (0,5 еВ/нм) є єдиним обмежуючим фактором в реалізації потенціалу цих матеріалів [111, 152]. Наразі зусилля багатьох дослідників спрямовані на отримання та вивчення композитних матеріалів, з полімерною матрицею, наповненою ВНТ [153-156]. Особливо актуальне створення композитів основі промислових полімерних матеріалів: на електропровідних, для захисту від електромагнітних випромінювань, стійких до ударів, фільтрів для агресивних середовищ та обмежувачів лазерного випромінювання. Якщо вдасться вирішити проблему взаємодії поверхонь ВНТ та полімеру, тобто забезпечити ефективну передачу навантаження від полімерної матриці до ВНТ, то матеріали, які комбінують пластичність та низьку вартість полімерів з високою тепло, електропровідністю та високою міцністю ВНТ, стануть унікальним засобом для вирішення багатьох завдань, що постають. Результати досліджень науковців всього світу відображені в оглядових статтях [157-163] та в монографіях [164-169].

За останні десять років полімерні нанокомпозити викликають значну зацікавленість як у науковців, так і у виробників завдяки своїм властивостям, таким як теплопровідність, пружна жорсткість і міцність при незначній кількості нанодомішкок.

Слід відзначити суттєву залежність отримання композиційних матеріалів від методу їх одержання [170-187]. Так, армування полімерів діоксидом кремнію та вуглецевими волокнами значно підвищує механічні характеристики, зокрема межу міцності, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це пояснюють тим, що наночастинки впливають на формування надмолекулярної полімерної структури композитів, і тому так суттєво можуть покращувати властивості матеріалу. Надзвичайна міцність ВНТ в поєднанні з іншими властивостями робить їх перспективним армуючим наповнювачем для різних матриць, в тому числі полімерних [188]. Отримані на цей час результати підтверджують високу ефективність нанотрубок як наповнювача. Властивості полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ, залежать від багатьох факторів, зокрема від типів полімерної матриці та ВНТ, кількості домішок у ВНТ, методу отримання полімерних композиційних матеріалів, співвідношення довжини та діаметра ВНТ, взаємодії полімер-наповнювач, ступеня розподілу та орієнтації в композиті наповнювача, параметрів формування композиту [118].

1.4. Постановка завдань дослідження

У зв'язку з проведеним літературним оглядом сучасного стану проблем щодо теплофізичних властивостей полімерних мікро- та нанокомпозиційних матеріалів були поставлені наступні завдання:

1. Виконати комплекс експериментальних та теоретичних досліджень з визначення теплофізичних властивостей і закономірностей кристалізації високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомпозитів, що базуються на змішуванні компонентів у сухому вигляді і в розплаві полімеру.

3. За результатами досліджень теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомпозитів та традиційно застосовуваних матеріалів за характеристиками їх теплопродуктивності, компактності тощо.

5. Обґрунтувати вибір полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 теплоутилизаторами, виготовленими з полімерних мікро- і нанокомпозитів 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 нанокомпозитів та обґрунтувати вибір їх концентраційних вмістів.

## 1.5. Висновки за розділом

Проведений у першому розділі огляд дозволяє зробити наступні висновки:

- Наразі методи створення полімерних мікро- та нанокопозитів продовжують вдосконалюватися.
- 2) Серед всіх методів виготовлення полімерних мікро- та нанокомпозиційних матеріалів можна виділити метод формування композиційних матеріалів з розплаву полімеру. Даний метод є найпоширенішим і знаходиться на рівні широкомаштабного виробництва. Інші методи пов'язані з використанням розчинників або складного хімічного синтезу полімерних композицій, що невідмінно впливає на вартість таких композиційних матеріалів та подальше їх застосування.
- 3) З розвитком науки про полімерні композити протягом останніх років полімерні нанокомпозиційні матеріали з високою теплопровідністю викликають підвищений інтерес в різних галузях виробництва, таких як мікроелектроніка, теплообмінна інженерія, хімічна інженерія, переробка сонячної енергії і т.д. Перспективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для створення теплообмінних поверхонь різного призначення пов'язана з комплексом їх характеристик, таких як специфічні теплофізичні властивості, висока корозійна стійкість, відносно невелика ін.. розроблені композиційні матеріали, питома вага та Але які використовуються, мають великий вміст наповнювачів від 25 до 70%.
- 4) Серед перспективних областей застосування полімерних нанокомпозиційних матеріалів особливо виділяється використання їх низькотеплопровідних модифікацій для створення трубопроводів різних систем, захисної теплоізоляції енергетичного обладнання і т.д. У ряді практично важливих ситуацій до низькотеплопровідних композиційних матеріалів для елементів енергетичних систем поряд з вимогами щодо їх

теплофізичних характеристик пред'являються також вимоги в частині механічних властивостей. Останнє пов'язано з необхідністю забезпечення конструкційної міцності даних елементів. Розроблені композіційні матеріали, які використовують, мають вміст наповнення низькотеплопровідних частинок від 2,5%.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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

- Kline D.E. Thermal conductivity studies of polymers. J Polym Sci. 1961. Vol. 50. P. 441-450.
- 13. King J.A., Tucker K.W., Vogt B.D., Weber E.H., Quan C. Electrically and thermally conductive nylon 6,6. Polym Compos. 1999. Vol. 20. P. 643-654.
- Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerences: Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications. 1993. p. 419.
- Wypych G. Handbook of Fillers: Physical Properties of Fillers and Filled Materials. Toronto: ChemTec Publishing. 2000. p. 938.
- Fischer J.E. Carbon nanotubes: structure and properties. Carbon Nanomaterials. 2006. P. 51-58.
- Wolff S., Wang M.J. Carbon Black Science & Technology (2nd Ed). New York: Marcel Dekker. 1993. p. 461.
- Kelly B.T. Physics of Graphite. Barking (UK): Applied Science Pubblishers.
   1981. p. 477.
- King J.A., Barton R.L., Hauser R.A., Keith J.M. Synergistic effects of carbon fillers in electrically and thermally conductive liquid crystal polymer based resins. Polym Compos 2008. Vol. 29. P. 421-428.
- Causin V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites. Eur Polym J. 2006. Vol. 42. P. 3153-3161.
- Tu H., Ye L. Thermal conductive PS/graphite composites. Polym Adv Technol. 2009. Vol. 20. P. 21-27.
- Liu Z., Guo Q., Shi J., Zhai G., Liu L.. Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake. Carbon 2008. Vol. 46. P. 414-421.
- Veca M.L., Meziani M.J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., Lin Y., Fee R., Connell J.W., Sun Y. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity. Adv Mater. 2009. Vol. 21. P. 2088-2092.

- Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials. Nature 2006. Vol. 442. P. 282-286.
- Ganguli S., Roy A.K., Anderson D.P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. Carbon. 2008. Vol. 46. P. 806-817.
- Park S.H., Hong C.M., Kim S., Lee Y.J. Effect of fillers shape factor on the performance of thermally conductive polymer composites. ANTEC 2008 Plastics - Annual Technical Conference Proceedings. 2008. P. 39-43.
- Mu Q., Feng S. Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation. Thermochimica Acta. 2007. Vol. 462. P. 70–75.
- Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L.T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. Carbon. 2007. Vol. 45. P. 1446-1452.
- Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. Compos Sci Technol. 2007. Vol. 67. P. 1709-1718.
- Chen Y., Ting J. Ultra high thermal conductivity polymer composites. Carbon 2002. Vol. 40. P. 359-362.
- Zhang X., Fujiwara S., Fujii M. Measurements of Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of a Single Carbon Fiber. Int J Thermophys. 2000. Vol. 21. P. 965-980.
- 32. Mohammed H. A., Uttandaraman S. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. Carbon. 2009. Vol. 47. P. 2-22.
- Kuriger R.J., Alam M.K., Anderson D.P., Jacobsen R.L. Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene. Composites. 2002. Vol. 33. P. 53-62.
- Wong Y.W., Lo K.L., Shin F.G. Electrical and thermal properties of composite of liquid crystalline polymer filled with carbon black. J Appl Polym Sci. 2001. Vol. 82. P. 1549-1555.

- Abdel-Aal. N., E.I.-Tantawy F., A.I.-Hajry A., Bououdina M. Epoxy resin/plasticized carbon black composites. Part I. Electrical and thermal properties and their applications. Polymer Composites. 2008. Vol. 29. P. 511-517.
- King J.A., Morrison F.A., Keith J.M., Miller M.G., Smith R.C., Cruz M., Neuhalfen A.M., Barton R.L. Electrical conductivity and rheology of carbonfilled liquid crystal polymer composites. J Appl Polym Sci. 2006. Vol. 101. P. 2680-2688.
- Kumlutaş D., Tavmana I.S., Çoban M.T. Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials. Compos Sci Technol. 2003. Vol. 63. P. 113-117.
- Boudenne A., Ibos L., Fois M., Majeste J.C., Géhin E. Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles. Composites. 2005. Vol. 36. P. 1545-1554.
- Tekce H.S., Kumlutas D., Tavman I.H. Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites. J. Reinf Plast Composites. 2007. Vol. 26. P. 113-121.
- Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. Eur Polym J. 2002. Vol. 38. P. 1887-1897.
- 41. Momentive Performance Materials. Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds. Plastics Additives & Compounding. 2008. P. 26-31.
- Ishida H., Rimdusit S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. Thermochimica Acta. 1998. Vol. 320. P. 177-186.
- Ohashi M., Kawakami S., Yokogawa Y. Spherical aluminum nitride fillers for heat-conducting plastic packages. J Am Ceram Soc. 2005. Vol. 88. P. 2615-2618.
- Yu S., Hing P., Hu X. Thermal conductivity of polystyrene–aluminum nitride composite. Composites. 2002. Vol. 33. P. 289-292.

- 45. Mu Q., Feng S., Diao G. Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO. Polymer Composites. 2007. Vol. 28. P. 125-130.
- 46. Gu J., Zhang Q., Dang J., Zhang J., Yang Z. Thermal conductivity and mechanical properties of aluminum nitride filled linear low-density polyethylene composites. Polym Eng Sci. 2009. Vol. 49. P. 1030-1034.
- Zhou W., Qi S., An Q., Zhao H., Liu N. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites. Mater Res Bull. 2007. Vol. 42. P. 1863– 1873.
- Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. Prog Polym Sci. 2009.Vol. 34. P. 479-515.
- Ye C.M., Shentu B.Q., Weng Z.X. Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite. J. Appl Polym Sci. 2006. Vol. 101.P. 3806-3810.
- 50. Zhi C., Bando Y., Terao T., Tang C., Kuwahara H., Golberg D. Towards thermoconductive, electrically insulating polymeric composites with boron nitride nanotubes as fillers. Adv Funct Mater. 2009. Vol. 19. P. 1857-1862.
- Sui G., Jana S., Zhong W.H., Fuqua M.A., Ulven C.A. Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites. Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 2381-2388.
- 52. Elgafy A., Lafdi K. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials. Carbon 2005.Vol. 43. P. 3067-3074.
- 53. Mamunya E.P. Electrical and thermal conductivity of metal-filled polymer composites. Functional Material. 1998. 5, № 3. P. 410-412.
- Big D.M. Thermal conductivity of heterophase polymer compositions. Adv. Polym. Sci., 1995, 119. P. 1-30.
- Progelhof R.C., Throne J.L., Ruetsch R.R. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: a review. Polym. Eng. Sci. 1976. 16. P. 615-626.

- Flory P.J. and Yoon D.Y. The Interphase in Lamellar Semicrystalline Polymers. Macromolecules. 1984. Vol. 17. – P. 868.
- 57. Brostow W. and Corneliussen R.D. Failure of Plastics. Munich/Vienna/New York: Hanser Publishers. 1986. 346 p.
- Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 240 с.
- 59. Hoffman J.D., Davis G.T. and Lauritzen J.I. Treatise on Solid State Chemistry New York: Plenum Press. 1976. 356 p.
- 60. Hoffman J.D. Regime III crystallization in melt-crystallized polymers: The variable cluster model of chain folding. Polymer. 1983. Vol. 24. P. 3-26.
- 61. Flory P.J. and Yoon D.Y. The Interphase in Lamellar Semicrystalline Polymers. Macromolecules. 1984. Vol. 17. P. 862.
- Phillips P.J. and Vatansever N. Regime Transition in Fractions of *cis*-Polyisoprene. Macromolecules. 1987. Vol. 20. P. 2138-2146.
- 63. Rensch G.J., Phillips P.J., Vatansever N. and Gonzalez V.A. The Crystallization Behavior of *Cis* Polyisoprene Extracted from the Guayule Plant. J. Polymer Sci. Phys. 1986. Vol. 24. P. 1943-1959.
- Palys L.H. and Phillips P.J. Microkinetics of Crystallization in Poly (ethylene Terephthalate). J. Polymer Sci. Phys. 1980. Vol. 18. P. 829-852.
- 65. Keith H.D. and Padden F.J. A discussion of spherulitic crystallization and spherulitic morphology in high polymers. Polymer. 1986. Vol. 27. P. 1463-1471.
- Dalai E.N. and Phillips P.J. Another Look at the Crystallization Kinetics of the *cis* Polyisoprene. J. Polymer Sci. Letters. 1984. Vol. 22. P. 7-13.
- 67. Wang Y., Liu W., Zhang H. The morphology and non-isothermal crystallization characteristics of poly (trimethylene terephthalate)/BaSO4 nanocomposites prepared by in situ polycondensation. Polymer Testing. 2009. Vol. 28. P. 402-411.

- Xu W., Liang G., Zhai H., Tang Sh., Hang G., Pan W.-P. Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/Org-MMT nanocomposite. European Polymer Journal. 2003. Vol. 39. P. 1467-1474.
- Kuo M.C., Huang J.C., Chen M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly (ether ether ketone). Materials Chemistry and Physics. 2006. Vol. 99. P. 258-268.
- Run M., Wang Y., Yao Ch., Gao Ju. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends. Thermochimica Acta. 2006. Vol. 447. P. 13-21.
- Peng Zh., Ling X.K., Li S.D. Isothermal crystallisation behaviour and kinetics of polyvinylalcohol/silica nanocomposite. Synthetic Metals. 2005. Vol. 152. P. 321-324.
- Cai J., Yu Q., Han Y., Zhang X., Jiang L. Thermal stability, crystallization, structure and morphology of syndiotactic 1,2-polybutadiene/organoclay nanocomposite. European Polymer Journal. 2007. Vol. 43. P. 2866-2881.
- Li J., Zhou Ch., Gang W. Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite. Polymer Testing. 2003. Vol. 22. P. 217-223.
- Weibing X., Pingsheng H., Dazhu Ch. Cure behavior of epoxy resin/montmorillonite/imidazole nanocomposite by dynamic torsional vibration method. European Polymer Journal. 2003. Vol. 39. P. 617-325.
- Ardanuy M., Velasco J.I., Realinho V., Arencyn D., Marthnez A.B. Nonisothermal crystallization kinetics and activity of filler in polypropylene/Mg– Al layered double hydroxide nanocomposites. Thermochimica Acta. 2008. Vol. 479. P. 45-52.
- 76. Antoniadis G., Paraskevopoulos K.M., Bikiaris D., Chrissafis K. Kinetics study of cold-crystallization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes. Thermochimica Acta. 2009. Vol. 493. P. 68-75.

- 77. Liu X., Wu Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. European Polymer Journal. 2002. Vol. 38. P. 1383-1389.
- Joshi M., Butola B.S. Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites. Polymer. 2004. Vol. 45. P. 4953-4968.
- Wengui W., Guohua Ch., Dajun W. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foliated graphite nanocomposites. Polymer. 2003. Vol. 44. P. 8119-8132.
- Lonkar S. P., Singh R.P. Isothermal crystallization and melting behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. 2009. Vol. 491. P. 63-70.
- Suhr J., Zhang W., Ajayan P.M., Koratkar N.A. Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites. Nano Letters. 2006. Vol. 6. P. 219-223.
- M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, Hyun J. K., Johnson A. T. Carbon nanotube composites for thermal management. Applied physics letters. 2002. Vol. 80. P. 2767-2770.
- Sterzynski T., Tomaszewska J., Piszczek K., Skórczewska K. The influence of carbon nanotubes on the PVC glass transition temperature. Composites science and technology. 2010. Vol. 70. P. 966-969.
- Broza G., Piszczek K., Schulte K., Sterzynski T. Nanocomposites of poly (vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT). Composites science and technology. 2007. Vol. 67. P. 890-894.
- Hu G., Zhao C., Zhang S., Yang M., Wang Zh. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes. Polymer. 2006. Vol. 47. P. 480-488.
- Skakalova V., Dettlaff-Weglikowska U., Roth S. Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA. Synthetic metals. 2005. Vol. 152. P. 349-352.

- Zhu B.-K., Xie S.-H., Xu Z.-K., Xu Y.-Y. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. Composites science and technology. 2006. Vol. 66. P. 548-554.
- So H. H., Cho J. W., Sahoo N. G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. European polymer journal. 2007. Vol. 43. P. 3750-3756.
- Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C.E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. Chem Mater. 2006. Vol. 18. P. 1089-1099.
- Du J.H., Bai J., Cheng H.M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. Express Polym Let. 2007. Vol. 1. P. 253 273.
- Zhang Q.H., Chen D.J. Percolation threshold and morphology of composites of conducting carbon black/polypropylene/EVA. J. Mater Sc. 2004. Vol. 39. P.1751-1757.
- 92. Hill D.E, Lin Y., Rao A.M, Allard L.F, Sun Y.P. Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene. Macromolecules. 2002. Vol. 35. P.9466-9471.
- 93. Xu Y., Chung D.D.L. Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments Composite Interfaces. 2000. Vol. 7, № 4. P. 243-256.
- 94. Ishida H., Rimdusit S. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. Thermochimica Acta. 1998. Vol. 320, № 1. 2. P. 177-186.
- 95. Kazurov A.V., Adamenko N.A. Study of the influence of explosive compaction on the thermal conductivity of bronze-filled polyimide composites. Volgograd State Technical University, «Izvestia VSTU». 2015. № 5. P. 47-50.
- 96. Wang Z., Iizuka T., Kozako M., Ohki Y., Tanaka T. Development of epoxy/BN composites with high thermal conductivity and sufficient dielectric breakdown strength part I sample preparations and thermal conductivity.

IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2011. Vol. 18, №6.P. 1963-1972.

- 97. Tekce H.S., Kumlutas D., Tavman I.H. Effect of Particle Shape on Thermal Conductivity of Copper Reinforced Polymer Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2007. Vol. 26, № 1. P. 113-121.
- 98. Ohashi M., Kawakami Sh., Yokogawa Y., Lai G.-Ch. Spherical Aluminum Nitride Fillers for Heat-Conducting Plastic Packages. Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88, № 9. P. 2615-2618.
- 99. Bujard P., Kuhnlein G., Ino S., Shiobara T. Thermal conductivity of molding compounds for plastic packaging. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A. 1994. P. 159-163.
- 100. Zhang Y., Hu X., Zhao J. H., Sheng K., Cannon W. R., Wang X., Fursin L. Rheology and Thermal Conductivity of Diamond Powder-Filled Liquid Epoxy Encapsulants for Electronic Packaging. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies. 2009. Vol. 32, №4. P. 716-723.
- 101. Zhou W., Yu D. Thermal and dielectric properties of the aluminum particle/epoxy resin composites. J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 118, №6. P. 3156-3166.
- 102. Zhou W., Zuo J., Ren W. Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012. Vol. 43, № 4. P. 658-664.
- 103. Zhou W., Qi Sh., An Q., Zhao H., Liu N. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites. Materials Research Bulletin. 2007. Vol. 42, № 10. P. 1863-1873.
- 104. Andreeva N.G. Study of the thermophysical and antifriction properties of polyethylene-based compositions. Polymer Mechanics. 1967. Vol. 9, № 2. P. 225-231.

- 105. Torquato S. Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media. Journal of Applied Physics. 1985. Vol. 58, № 10. P. 3790-3797.
- 106. Bhattacharya S.K. Metal Filled Polymers (properties and applications). New York: Marcel Dekker. 1986. 378 p.
- 107. Huang X., Zhi C. Polymer Nanocomposites: Electrical and Thermal Properties.Springer, 2016. 354 p.
- 108. Wattanakul K., Manuspiya H., Yanumet N. Thermal conductivity and mechanical properties of BN-filled epoxy composite: effects of filler content, mixing conditions and BN agglomerate size. Journal of Composite Materials. 2011. № 45. P. 1967-1980.
- 109. Guo Y., Yang K., Zuo X., Xue Y., Marmorat C., Liu Y., Chang Ch.-Ch., Rafailovich M. H. Effects of clay platelets and natural nanotubes on mechanical properties and gas permeability of Poly (lactic acid) nanocomposites. Polymer. 2016. Vol 83. P. 246-259.
- 110. Zhu Y., Wang H., Yan L., Wang R., Zhu Y. Effects of clay platelets and natural nanotubes on mechanical properties and gas permeability of Poly (lactic acid) nanocomposites. Wear. 2016. Vol 356-357. P. 101-109.
- 111. Mai Y.-W., Yu Zh.-Zh. Polymer Nanocomposites. Woodhead Publishing.2006. 608 p.
- 112. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview.
  J. Comp. Mater. 2006. Vol. 40, №17. P. 1511-1575.
- 113. Sarasini F., Tirillò J., Ferrante L., Valente M., Valente T., Lampani L., Gaudenzi P., Cioffi S., Iannacec S., Sorrentino L. Drop-weight impact behaviour of woven hybrid basalt–carbon/epoxy Composites. Composites. 2014. Part B. Vol. 59. P. 204-220.

- 114. Dasari A., Yu Z.-Z., Mai Y.-W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. Mater. Sci. Eng. 2009. Vol.63, №2. P. 31-80.
- 115. Reddy M. M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S. K., Mohanty A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. Prog. Polym. Sci. 2013. Vol.38. P. 1653-1689.
- 116. Wijewardane S. Potential applicability of CNT and CNT/composites to implement ASEC concept: A review. Solar Energy. 2009. Vol. 83. P. 1379-1389.
- 117. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. Prog. Polym Sci. 2003. Vol. 28, №1. P. 83-114.
- 118. Sahoo N. G., Rana S., Cho J. W., Li L., Chan S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. P. 837-867.
- 119. Lubin G. Handbook of composites. Van postrant reinhold company. 1982.785 p.
- 120. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие; пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
- 121. Sebastian R., Noll A., Zhang G., Burkhart T., Wetzel B. Friction and wear of PPS/CNT nanocomposites with formation of electrically isolating transfer films. Tribology International. 2013. Vol. 64. P. 187-195.
- 122. Haydaruzzaman Ruhul A. Khan, Mubarak A. Kh., Khan A.H., Hossain M.A. Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites. Radiation Physics and Chemistry. 2009. Vol. 78. P. 986-993.
- 123. Naffakh M., Diez-Pascual A.M., Marco C., Ellis G.J., Gomez-Fatou M.A. Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like

nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites. Prog.Polym.Sci. 2013. Vol.38. P. 1163-1231.

- 124. Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S. One dimensional nanostructured materials. Progress in Materials Science. 2007. Vol.52. P. 699-913.
- 125. Najafi S.K. Use of recycled plastics in wood plastic composites: A review.Waste Management. 2013. Vol. 33. P. 1898-1905.
- 126. Shubhra Q.T.H., Alam A.K.M.M. Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced polypropylene composites: A comparative study. Radiation Physics and Chemistry. 2011. Vol. 80. P. 1228-1232.
- 127. Ramos A., Camean I., Garcıa A.B. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers. Carbon. 2013. Vol. 59. P. 2-32.
- 128. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. Composites: Part A. 2011. Vol. 42. P. 2126-2142.
- 129. Díez-Pascual A.M., Naffakh M., Marco C., Ellis G., Gómez-Fatou M. A. Highperformance nanocomposites based on Polyetherketones. Progress in Materials Science. 2012. Vol. 57. P. 1106-1190.
- 130. Мамуня Е.П., Давиденко В.В., Лебедев Е.В. Влияние геометрических параметров каркаса, образованного дисперсным наполнителем, на свойства наполненных полимерных систем. Коллоидный журнал. 1990. Т. 52, №1. С. 145-150.
- 131. Neiva E.G.C., Oliveira M. M., Marcolino L. H. Jr, Zarbin A.J.G. Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor. Journal of Colloid and Interface Science. 2016. Vol 468. P. 34-41.

- 132. Joulazadeh M., Navarchian Amir H. Ammonia detection of one-dimensional nano-structured polypyrrole/metal oxide nanocomposites sensors. Synthetic Metals. 2015. Vol 210. P. 404-411.
- 133. Sui G., Jana S., Zhong W.H., Fuqua M.A., Ulven C.A. Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites. Acta Materialia. 2008. Vol. 56, №10. P. 2381-2388.
- 134. Elgafy A., Lafdi K. Effect of Carbon Nanofiber Additives on Thermal Behavior of Phase Change Materials. ResearchGate. 2005. Vol. 43, № 15. P. 3067-3074.
- 135. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87, №21. P. 215502-1–215502-4.
- 136. Yu Ch., Shi Li, Yao Zh., Li D., Majumdar A. Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube. Nano Lett. 2005. Vol. 5, № 9. P. 1842-1846.
- 137. Xie H., Cai A., Wang X. Thermal Diffusivity and Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube Arrays. ResearchGate. 2007. Vol. 369, № 1-2. P. 120-123.
- 138. Stroscio M. A., Dutta M., Kahn D., Kim K. W. Continuum model of optical phonons in a nanotube. Superlattices and Microstructures. 2001. Vol. 29, № 6. P. 405-409.
- 139. Nan C.-W., Shi Z., Lin Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 375, № 5-6.
  P. 666–669.
- 140. Kasuya A., Saito Y., Sasaki Y., Fukushima M., Maedaa T., Horie C., Nishina Y. Size dependent characteristics of single wall carbon nanotubes. Materials Science and Engineering: A. 1996. Vol. 217. P. 46-47.
- 141. Maeda T., Horie C. Phonon modes in single-wall nanotubes with a small diameter. Physica B: Condensed Matter. 1999. Vol. 263-264. P. 479-481.

- 142. Safadi B., Andrews R., Grulke E.A. Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films. J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 84, № 14. P. 2660-2669.
- 143. Chang T.-E., Kisliuk A., Rhodes S.M., Brittain W.J., Sokolov A.P. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite. Polymer. 2006. Vol. 47, № 22. P. 7740-7746.
- 144. Kwon J.-Y., Kim H.-D. Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 96, № 2. P. 595-604.
- 145. Zhu B.-K., Xie Sh.-H., Xu Zh.-K., Xu Y.Y. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. Composites Science and Technology. 2006. Vol. 66, № 3-4. P. 548-554.
- 146. Feng X., Liao G., He W., Sun Q., Jian X., Du J. Preparation and characterization of functionalized carbon nanotubes/poly(phthalazinone ether sulfone ketone)s composites. Polym Compos. 2009. Vol. 30, № 4. P. 365-373.
- 147. Adamenko N.A., Kazurov A.V., Agafonova G.V., Ryzhova S.M., Gerasimuk A.E. Structure and Property Formation of Composite Materials on the Basis of Polytetrafluoroethylene Under the Explosive Processing. Procedia Engineering. 2015. Vol. 113. P. 418-422.
- 148. Liu J., Rasheed A., Minus M. L., Kumar S. Processing and properties of carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composite films. J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 112, № 1. P. 142-156.
- 149. Liu Y.-L., Chen W.-H., Chang Y.-H. Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)modified CNTs. Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76, № 2. P. 232-238.
- 150. Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Composites: Part A. 2010. P. 1345-1367.

- 151. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения.,М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2006. 293 с.
- 152. Walters D.A., Casavant M.J., Qin X.C., Huffman C.B., Boul P.J., Ericson L.M., Haroz E.H., O'Connell M.J., Smith K., Colbert D.T., Smalley R.E. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes. Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 338. P. 14-20.
- 153. Grady B. P. Carbon nanotube polimer composites. Manufacture, Properties, and Applications. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2011. 339 p.
- 154. Мазуренко Р. В., Журавський С. В., Гуня Г. М., Приходько Г. П., Махно С. М., Горбик П. П., Картель М. Т. Електрофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі багатошарових вуглецевих нанотрубок, синтезованих на базальтовій лусці. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2014. Т. 5, № 2. С. 220-225.
- 155. Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Диякон Л.В., Кулиш Н.П., Мележик А.В., Семенцов. Ю.И. Полипропиленовые композиты, наполненные углеродными нанотрубками. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2006. Т.4, вып.4. С. 1081-1088.
- 156. Цебренко М.В., Резанова В.Г., Мельник І.А., Резанова Н.М., Вільцанюк О.А., Хуторянський М.О. Наповнені поліпропіленові мононитки. Вісник КНУТД. 2012. №4. С. 93-96.
- 157. Zhou Z., Wang S., Zhang Y., Zhang Y. Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes. J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol.102. P. 4823-4830.
- Xu D., Wang Z. Role of multi-wall carbon nanotube network in composites to crystallization of isotactic polypropylene matrix. Polymer. 2008. Vol. 49, P. 330-338.
- 159. Yuen S.M., Ma C.C., Chiang C.L., Lin Y.Y., Teng C.C. Preparation and morphological, electrical, and mechanical properties of polyimide-grafted

MWCNT/polyimide composite. J. Polym. Sci. A: Polym.Chem. 2007. Vol. 45. P. 3349-3358.

- 160. Chung D.D.L. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3342-3353.
- 161. Cebeci H., Guzman de Villoria R., Hart A. J., Wardle B. L. Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology. Comp. Sci. Technol. 2009. Vol. 69. P. 2649-2656.
- 162. Thostenson E. T., Ren Z., Chou T-W. Advance sinthe science and technology of carbon nanotubes and their composites:a review. Comp. Sci.Technol. 2001. Vol. 61. P.1899-1912.
- 163. Раков Є. Г. Методы получения углеродных нанотрубок. Успехи химии. 2000. Т.69, №1. С. 41-59.
- 164. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., Свердліковська О.С. Електроактивні полімерні матеріали К.: Альфа Реклама. 2013. 402 с.
- 165. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. Т. 6. С. 51-57.
- 166. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Изд-во ООО Стрежень. 2011. 476 с.
- 167. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon Nanotubes. Synthesis, Strukture, Properties, and Applications. Topics Applio Phys. Vol.15. Berlin: Springer-Verlag. 2001. 448 p.
- 168. Loiseau A., Launois-Bernede P., Petit P., Roche S., Salvetat J.-P. Understanding Carbon Nanotubes. From Basics to Applications. Lekture Notes in Phisiks. Vol. 677. Berlin: Springer. 2006. 553 p.

- 169. Rotkin S. V., Subramoney S. R. Applied Physics of Carbon Nanotubes. Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices. Nanosciense and Technology. Vol. 11 .Berlin: Springer. 2005. 349 p.
- 170. Билибин А.Ю., Зорин И.М. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологіях. Успехи химии. 2006 Т.75, № 2. С.161-165.
- 171. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. Перевод с английского под редакцией д-ра хим наук, проф.. К.В. Топчиевой.. М.: Издательство «МИР». 1978. 645 с.
- 172. Ajayan P.M, Schadler L.S, Braun P.V. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 239 p.
- 173. Карпачева Г.П. Фуллеренсодержащие полимеры. Высокомолекулярные соединения. Обзор. Сер. С. Т. 42,. № 11. 2000. С. 1974-1999.
- 174. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. Review. Prog. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. P. 1079-1141.
- 175. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном С 60. Высокомолекулярные соединения. Обзор. Сер. А. 2008. Т. 50, № 8. С. 1572-1584.
- 176. Li J., Ma P.C, Chow W.S, To C.K, Tang B.Z, Kim J.K. Correlations between percolation threshold, dispersion state and aspect ratio of carbon nanotube. Adv Funct. Mater. 2007. Vol. 17, №16. P. 3207-3215.
- 177. Atovmyan E. G. Badamshina E. R., Estrin Ya. I. Gafurova M. P. Grischuk A. A., Olkhov Yu. A. Polyfunctional Cross-Linking Agents on the Fullerene C 60 Base for Polyurethane Nanocomposites. European Polymer Congress. 2005. Moscow. Abstracts. P.56.
- 178. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong. A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. Carbon. 2006. Vol. 44, №9. P. 1624-1652.

- 179. Chung D.D.L. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing. Carbon. 2012 Vol. 50. P. 3342-3353.
- 180. Khan M. U., Gomes V. G. Influence of chain transfer agent on structure/property relation of polymer nanocomposites with functionalized carbon nanotubes. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017 Vol. 101. P. 353-359.
- 181. Bian J., Wang Z. J., Lin H. L., Zhou X., Xiao W. Q., Zhao X.W. Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO2 functionalized graphene oxide. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017. Vol. 97. P. 120-127.
- 182. Zenteno A., Lieberwirth I., Catalina F., Corrales T., Guerrero S., Vasco D. A., Zapata P. A. Study of the effect of the incorporation of TiO<sub>2</sub> nanotubes on the mechanical and photodegradation properties of polyethylenes. Composites Part B: Engineering. 2017. Vol. 112. P. 66-73.
- 183. Wu H., Yin R., Zhang Y., Wang Zh., Xie P., Qian L. Synergistic Effects of Carbon Nanotubes on Negative Dielectric Properties of Graphene-Phenolic Resin Composites. J. Physical Chemistry. 2017. Vol. 121 (22). P. 12037-12045.
- 184. Beloshenko V. A., Voznyak Yu, Novokshonova L.A., Grinyov V.G. Effect of simple shear induced orientation process on the morphology and properties of polyolefin/graphite nanoplates composites. Composites Science and Technology. 2017. Vol. 139. P. 47-56.
- 185. Shabestari M. E., KalaliE. N., González V. J., Wang De-Yi, Fernández-Blázquez J. P., Baselga J., Martin O. Effect of nitrogen and oxygen doped carbon nanotubes on flammability of epoxy nanocomposites. Carbon. 2017. Vol. 121. P. 193-200.
- 186. Müller M. Th., Hilarius K., Liebscher M., Lellinger D., Alig I., Pötschke P. Effect of Graphite Nanoplate Morphology on the Dispersion and Physical

Properties of Polycarbonate Based Composites. Materials. 2017. Vol. 10 (545). P. 1-23.

- 187. Sanchez-Valdes S., Zapata-Dominguez A.G., Martinez-Colunga J.G., Mendez-Nonell,J. Ramos de Valle L.F., Espinoza-Martinez A.B., Morales-Cepeda A., Lozano-Ramirez T., Lafleur P.G., Ramirez-Vargas E. Influence of Functionalized Polypropylene on Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposite Properties. Polymer composites. 2016. P. 1-9.
- 188. Sahoo N. G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / Sahoo N. G., Rana S., Cho J. W., Li L., Chan S. H. / Prog Polym Sci – 2010. – Vol. 35, №7. – P. 837–867.

## РОЗДІЛ 2

## ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО - ТА НАНОКОМПОЗИТІВ

2.1 Особливості методів, які використовувалися при отриманні полімерних мікро- та нанокомпозитів

2.1.1. Метод, який базується на змішуванні компонентів у сухому вигляді

Метод отримання композиційних матеріалів, який розглядається, передбачає змішування компонентів у сухому вигляді із застосуванням магнітного змішувача та ультразвукового диспергатора при подальшому гарячому пресуванні отриманої композиції. Після застосування магнітного



Рис. 2.1. Принципова схема планетарного активатора

змішувача великі фракції наповнювача для механоактиваційної (далі МА) обробки композиційних матеріалів [1-4] завантажувались у планетарний активатор, схема якого наведена на рисунку 2.1. Активатор включає в себе статорні частини, що складаються зі станини 1, корпусу 2, обойми 3, кронштейнів та кріпильних елементів, і роторні частини, що складаються з приводу 8, шківів 4, барабанів 5, клинопасової передачі. Таким чином, вся конструкція виробу складається з вузлів і деталей, що забезпечують роботу барабанів різних конструкцій в планетарному русі. Для обмеження осьових переміщень контейнерів з барабанами служить обмежувальне кільце 6. Для фіксації барабана в осередку приводу використовується ролик 7. Вода подається всередину млинного вузла через штуцер, і далі надходить в активну зону через форсунку 12, тим самим забезпечується охолодження та змащування барабанів під час роботи млина.

Робота планетарного активатора відбувається наступним чином. Від електродвигуна певної потужності за допомогою шківів і клиноремінної передачі приводиться в обертання привід (водило) 8, який розкручує барабани щодо осі активатора, тобто повідомляє їм переносний рух. За рахунок притиснення барабанів до обойми під дією відцентрових сил виникає сила тертя, між стінками барабана і обойми, яка змушує барабани розкручуватися навколо власних осей, їм надається відносний рух, в результаті чого виникає рух молольних тіл і матеріалу всередині робочого барабана (рис. 2.2.).

Молольні тіла, що знаходяться на дні барабана, при його обертанні починають підніматися по його внутрішніх стінках на деяку висоту, що обумовлено фрикційним ефектом, після чого каскадом падають вниз, створюючи ударний ефект. В результаті матеріал безперервно піддається фрикційному і ударному впливам, що викликає процеси подрібнення, гомогенізації і активації вихідних компонентів.

Млин має водяне охолодження, що забезпечує ефективне відведення тепла від сталевих барабанів при їх роботі, а також високу енергонапруженість, яка



Рис.2.2. Горизонтальний переріз барабану під час роботи млина

забезпечує високу ефективність подрібнення матеріалу і гомогенізацію порошкових сумішей за відносно короткий час.

Параметри роботи активатора наводяться в таблиці 2.1. В якості основного параметра контролю процесу МА обробки металевих порошків було вибрано час, який варіювався від 10 до 80 хв. Приготовлені порошкові навішування по 30 г завантажувалися в два робочих барабана об'ємом 900 мл кожен, в які також додавалася вода в кількості 4-5 мл. Добавка води обумовлена тим, що в процесі МА обробки металевих порошків відбувається сильне налипання частинок металу на стінку барабана і розмелені тіла планетарного млина. Для усунення явища налипання використовувалося додавання води в порошкові суміші. При цьому кількість води і спосіб її введення повинні не тільки запобігати налипання порошку на стінку барабана і розмелені тіла, але і забезпечувати рівновагу багаторазового процесу зварювання і дроблення утвореного композиційного конгломерату. Частинки порошку злипаються, особливо якщо вони пластичні і в'язкі, внаслідок сильної пластичної деформації, що виникає в процесі МА.

Таким чином, формування композиційних порошків при їх спільному механохімічному синтезі включає в себе три основних стадії:

1) На першій стадії відбувається зміна форми полімерних частинок від сферичної до пластівцевої, відбувається розпад агломератів наповнювача і їх розподіл по поверхні частинок полімеру. В результаті відбувається формування первинних композиційних частинок полімер / наповнювач.

2) На другій стадії відбувається зменшення розміру композиційних частинок, подальший розподіл (дисперсія) частинок наповнювача, агломерація подрібнених первинних композитних частинок, які формують вторинні композитні частинки.

Таблиця 2.1.

Швидкість обетання водила (об/хв)	250-450
Матеріал барабанів	загартована сталь
Об'єм барабана (мл)	900
Матеріал куль	сталь ШХ15
Розмір куль (мм)	7 / 8 / 9,5
Кількісне відношення куль	1/1,5/ 2
Маса загрузки куль (г)	1000
Маса загрузки порошку (г)	30
Час обробки (хв)	10-80
Охолодження	водяне

Параметри роботи планетарного активатора

 На третій стадії відбувається зменшення розміру вторинних композитних частинок і подальша гомогенізація порошкової суміші. Після цього малодисперсну суміш завантажують у прес-форму.

Виготовлення композиційних матеріалів передбачається шляхом пресування з розплаву полімеру методом гарячого пресування (рис. 2.3).

Обладнання для виготовлення зразків методом гарячого пресування складається з прес-форми 2, внутрішнім діаметром 15–20 мм, гідравлічного пресу 4, який утворює тиск у пре формі. За допомогою манометра контролюється тиск у пресформі з урахуванням площі поршня преса та пуансонів прес-форми. Між пуансонами знаходиться зразок. Термопара 3 і регулятор температури призначений для підтримки температурних режимів «Нагрев» – «Пауза» – «Охлаждение».



Рис. 2.3. Принципова схема установки гарячого пресування композиційних матеріалів: 1) – нагрівач; 2) – прес-форма; 3) – термопара; 4) – гідравлічний прес; 5) – регулятор лінійного нагріву; 6) – вентилятор.

Вихід регулятора з'єднаний з нагрівачем 1. Вентилятор 6 забезпечує задані швидкості охолодження. Обладнання для отримання зразків методом гарячого пресування із розплаву дозволяє багаторазово з достатньо високою точністю відтворювати умови кристалізації з автоматичним регулюванням температури за заданим режимом.

Зразки циліндричної форми нагрівались у прес-формі при нормальному тиску до температури, яка на 20 К перевищує температуру плавлення, витримували протягом 15-20 хвилин (для усунення механічної і термічної

напруги), і кожен із них пресувався при заданому тиску. Перед пресуванням температурний режим у кожному досліді змінювався з урахуванням похідної температури плавлення по тиску [6-9].

До складу установки входить лінійний регулятор температури.

На відміну від низькомолекулярних речовин властивості високомолекулярних сполук значно залежать від умов виготовлення зразків.

Тому точність підтримки температурного режиму кристалізації підлягає високим вимогам, таким, наприклад, як висока стабільність швидкості нагрівання, яка впливає на структуроутворення полімерного зразка. Тому важливою частиною обладнання є регулятор температури [5].

Функціонально регулятор (рис.2.4) складається з цифрового задатчика, який включає генератор нагріву, паузи та охолодження, блоку управління, лічильника, індикатора та цифроаналогового перетворювача (ЦАП). Задатчик призначений для вироблення лінійно зростаючої (спадаючої) напруги та витримки пауз. Керування генераторами та лічильником здійснюється блоком керування. Числове значення, записане в лічильнику, перетворюється ЦАП у напругу. Індикація поточного значення, яке виробляється задатчиком, виконується за допомогою світлодіодного індикатора.

Регулятор температури складається з об'єкта регулювання – прес форми із зразком, підсилювача сигналу, термопари, суматора, логарифмічного підсилювача і тиристорного регулятора, охопленого петлею оберненого зв'язку.

Температура прес форми вимірюється хромель–алюмелевою термопарою, вибір якої обумовлено лінійною залежністю ЕРС від температури, що важливо для регулятора температури. ЕРС, обумовлена температурою «холодних» кінців термопари, компенсується за допомогою спеціального пристрою, який входить до складу підсилювача термопари.


Рис.2.4. Блок схема регулятора температури

Експериментально встановлено, що температура зразка при використовуваних швидкостях нагріву відрізняється від температури прес форми не більш як на ±1К. Тому для регулювання та вимірювання температури використовується одна термопара. Підсилювач сигналу термопари обладнаний аналоговим вимірювачем температур у прес-формі. У суматорі сигнал термопари порівнюється з напругою задатчика. Різниця в сигналах підсилюється логарифмічним підсилювачем і використовується для керування міцним тиристорним регулятором, вихід якого з'єднаний з нагрівачем прес форми.

Оскільки для розв'язання поставленої задачі необхідні порівняно невеликі швидкості нагріву та охолодження, можна уникнути застосування складних регуляторів. У цьому випадку логарифмічний підсилювач дозволяє домогтися точності регулювання. Регулятор виконаний на тридцяти інтегральних мікросхемах 176 і 561 серій.

#### Основні технічні характеристики регулятора температури

Регульована напруга задатчика, мВ	
Максимальна температура, К	673
Швидкість нагріву (охолодження ), К/хв	1-4
Час паузи, хв	1–99
Потужність нагрівача, Вт	

Регулятор має два режими роботи – ручний та автоматичний. В автоматичному режимі регулятор працює за програмою: «Нагрев», «Пауза», «Охлаждение». Параметри процесів задаються оператором до початку пресування зразка.

Розглянемо будову та принцип дії установки для формування композиційних матеріалів з розплаву полімеру.

# 2.1.2. Метод, який базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру

Даний метод передбачає, що композиційний матеріал буде готуватися з розплаву полімеру [10-15]. Після попередньої підготовки компонентів композиційного матеріалу з використанням методу МА суміш завантажувалася в екструдер (рис.2.5).



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

У прес-форму насипається порошкоподібний (гранульований, довільної форми) полімер, який ущільнюється за допомогою гідравлічного преса. Встановлюється заданий тиск у прес-формі. Нагрівається форма до заданої температури (виходячи з температури плавлення полімеру, яка контролюється за допомогою термопари (вона перевищує температуру плавлення (склування) від 20 до 70°C, залежно від полімеру). Вмикається обертання поршня та поступово опускається в область розплаву полімеру. В момент дотику металевого поршня, поверхні розплаву полімерного композиту, відбувається прилипання полімеру до поршня. Обертання поршня забезпечує змішування

розплаву полімерного композиту за рахунок власної відносно високої в'язкості полімеру. Через визначений час в нижній частині прес-форми відкрити отвір та не вимикаючи обертання поршня поступово збільшуємо тиск поступального руху. Здвигові напруги, які виникають, вимушують розплав полімеру проходить крізь отвір (діаметр ~ 1 мм).

Після чого використавши метод гарячого пресування можна задати відповідну форму композиційного матеріалу.

2.2. Експериментальні методи дослідження теплофізичних властивостей полімерних мікро- і нанокомпозитів та їх модуля Юнга

2.2.1. Дослідження теплопровідних властивостей композитів

Для виміру теплопровідності у вимірювачі використаний метод динамічного калориметра (з модифікованою коміркою), теоретичне обґрунтування якого викладено в літературі [7, 16, 17].

В основу його роботи покладений режим монотонного нагрівання, що дозволяє з одного експерименту одержати одразу температурну залежність досліджуваного параметра.

Блок живлення і регулювання забезпечує нагрівання ядра вимірювального осередку із середньою швидкістю 0,1 К/с і автоматичне регулювання температури. Швидкість розігріву визначається величиною початкової напруги на нагрівачі і швидкістю його зміни. Обидві ці величини строго фіксовані. Джерелом регульованої напруги служить лабораторний автотрансформатор з електродвигуном і редуктором. Для визначення теплопровідності в експерименті в процесі безперервного розігріву на фіксованих рівнях температури за допомогою приладу В7-21 (у мікровольтах) вимірюється перепад температури на зразку п<sub>о</sub> і пластині тепломіра n.

Теплова схема методу показана на рис.2.6. Випробуваний зразок 4, пластина контактна 3 і стержень 5 монотонно розігріваються тепловим

потоком, який надходить від основи 1. Бічні поверхні стержня 5, зразка 4, пластини 2, 3 адіабатичні. Стержень 5 і контактна пластина 3 виготовлені з міді, що має високу теплопровідність, тому перепади температур на них незначні.

Тепловий потік  $Q_o(\tau)$ , що проходить через переріз пластини 2, частково поглинається нею і далі йде на розігрів пластини 3, зразка 4 і стержня 5. Розміри системи обрані таким чином, щоб потоки, які акумулюються зразком і пластиною, були принаймні в 5-10 разів більшими за потік, який поглинається стержнем.



Рис.2.6. Схема комірки

У цьому випадку температурне поле зразка 4 і пластини 2 виявляється близьким до стаціонарного, усі деталі системи розігріваються з близькими швидкостями, а для теплових потоків і для будь-якого значення температури справедливі формули:

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

де  $Q_o(\tau)$  – тепловий потік, що проходить через зразок і поглинається стержнем, Вт;

n<sub>o</sub> – перепад температури на зразку, К;

Р – тепловий опір між стержнем і контактною пластиною, м<sup>2</sup>·К/Вт;

- Со повна теплоємність зразка, Дж/К;
- С<sub>с</sub> повна теплоємність стержня, Дж/К;
- b швидкість нагрівання, К/с;
- S площа поперечного перерізу зразка, м<sup>2</sup>;

$$Q_{\rm T}(\tau) = K_{\rm T}^* \cdot n_{\rm T} = (\frac{1}{2}C_{\rm T} + C_{\rm II} + C_{\rm o} + C_{\rm c}) \cdot b,$$
 (2.2)

де Q<sub>T</sub>(т) – тепловий потік, що проходить через переріз пластини 2, Вт;

К<sub>Т</sub><sup>\*</sup> – коефіцієнт пропорційності, що характеризує ефективну теплову провідність пластини 2, Вт/К;

n<sub>т</sub> – перепад температури на пластині 2, К;

Ст – повна теплоємність пластини 2, Дж/К;

Сп – повна теплоємність контактної пластини 3, Дж/К.

Тепловий опір між стержнем і контактною пластиною визначається за формулою:

$$P = P_0 + P_K, \tag{2.3}$$

де Р<sub>о</sub> – тепловий опір зразка, м<sup>2</sup>·К/Вт;

 $P_{K}$  – поправка, яка враховує тепловий опір контакту, неідентичність і тепловий опір вмонтованих термопар, м<sup>2</sup>·K/Вт.

Тепловий опір зразка визначається за формулою:

$$P_{o} = \frac{h}{\lambda'}$$
(2.4)

де h – висота зразка, м;

 $\lambda$  – теплопровідність зразка, Вт/м·К.

На підставі формул (2.1), (2.2), (2.3), (2.4) отримані робочі розрахункові формули для теплового опору зразка і його теплопровідності:

$$P_{o} = \frac{n_{o}S(1+\sigma_{c})}{n_{T}K_{T}},$$
(2.5)

де  $\sigma_c$  – поправка, яка враховує теплоємність зразка;

$$\sigma_{\rm c} = \frac{C_{\rm o}}{2(C_{\rm o} + C_{\rm C})'} \tag{2.6}$$

де С<sub>о</sub> – повна теплоємність вимірювального зразка, Дж/К; С<sub>С</sub> – повна теплоємність стержня, Дж/К;

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

де C<sub>1</sub>(t) – орієнтовне значення питомої теплоємності зразка Дж/кг·К,  $m_o$  – маса зразка, кг;

$$C_{c} = C_{M}(t)m_{c}, \qquad (2.8)$$

де C<sub>M</sub>(t) – функція питомої теплоємні міді від температури, Дж/кг·К, m<sub>c</sub> – маса стержня, кг.

Вплив σ<sub>с</sub> звичайно не перевищує 5-10 відсотків і може оцінюватися за табличними даними теплоємності зразка.

Значення теплової провідності пластини визначається за такими формулами:

$$K_{\rm T} = K_{\rm T}^* \frac{C_{\rm c}}{\frac{1}{2}C_{\rm T} + C_{\rm II} + C_{\rm c}},$$
(2.9)

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

Обчислення значення теплопровідності зразка варто відносити до середньої температури зразка, що визначається за формулою:

$$\overline{\mathbf{t}} = \mathbf{t}_{c} + \mathbf{0.5A_{t}n_{o}},\tag{2.11}$$

116

де  $\overline{t}$  – середня температура зразка, °С;

 $t_c$  – температура, при якій проводився вимір теплопровідності, °C;

А<sub>t</sub> – чутливість термопари хромель-алюмель, К/мВ;

n<sub>o</sub> – перепад температури на зразку, мВ.

Параметри  $K_T$  і  $P_K$  не залежать від властивостей вимірювального зразка і є «постійними» вимірювача. Визначення  $K_T$  і  $P_K$  проводиться в експериментах (градуювання) з еталонною мірою з кварцового скла і зразком з міді. Для визначення теплопровідності вимірювального зразка в експерименті необхідно вимірювати перепади температури на тепломірі  $n_T$  і зразку  $n_o$  у мікровольтах (мкВ).

#### Градуювання вимірювача

Градуювання вимірювача полягає в експериментальному визначенні теплової провідності тепломіра  $K_T$  і поправки  $P_K$ , що враховує контактний тепловий опір зразка і монтажу термопар, динамічні похибки і неідентичність градуювання термопари.

#### 1. Визначення теплової провідності тепломіра.

При визначенні К<sub>т</sub> проводять серію з п'яти експериментів, у яких як зразок використовують зразкову міру теплопровідності з плавленого кварцу марки КВ. Експериментальні дані заносяться в таблицю. Розрахунок К<sub>т</sub> проводиться без урахування поправки Р<sub>к</sub> за формулами:

$$K_{\rm T} = \frac{n_{\rm o \ \kappa B}}{n_{\rm t \ \kappa B}} \cdot \frac{\lambda_{\rm \kappa B}}{h_{\rm \kappa B}} S_{\rm \kappa B} (1 + \sigma_{\rm c})_{\rm \kappa B}, \qquad (2.12)$$

де n<sub>о кв</sub> – перепад температури на зразку в мікровольтах, мкв,

n<sub>t кв</sub> – перепад температури на робочому шарі тепломіра в мікровольтах, мкв.

#### 2. Визначення теплового опору.

При визначенні Р<sub>к</sub> проводять серію експериментів зі зразком з міді (діаметр зразка 15 мм., висота – 5 мм).

Експериментальні дані заносять у відповідну таблицю. Розрахунок проводять за формулою:

$$P_{\rm K} = \frac{n_{\rm o}}{n_{\rm t}} \cdot \frac{S}{K_{\rm T}} \left(1 + \sigma_{\rm c}\right) - \frac{h_{\rm M}}{\lambda_{\rm M}},\tag{2.13}$$

де  $\lambda_{M}$  – теплопровідність мідного зразка,  $BT/(M \cdot K)$ ,

h<sub>м</sub> – висота мідного зразка, м.

Значення теплопровідності  $\lambda_{M}$  як еталону в залежності від температури наведені у відповідній таблиці.

#### 3. Уточнення.

Проводять уточнення розрахунок  $K_T$  з урахуванням середнього значення  $P_K$  за формулою:

$$K_{\rm T} = \frac{\lambda}{h} \cdot \frac{n_{\rm o}}{n_{\rm t}} S(1 - \sigma_{\rm \kappa} + \sigma_{\rm c}), \qquad (2.14)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності кварцового скла марки КВ, Вт/(м·к);

S – площа поперечного перерізу зразка, м<sup>2</sup>;

h – висота зразка з кварцового скла марки КВ, м.,

σ<sub>с</sub> – поправка, що враховує теплоємність зразка з кварцу марки КВ;

 $\sigma_{\kappa}$  – поправка, що враховує теплоємність опору  $P_K$ ;

$$\sigma_{\kappa} = P_{K} \frac{\lambda}{h}.$$
 (2.15)

Середнє з обчислених значень К<sub>т</sub> використовують при подальшій роботі.

#### 4. Розрахунок похибки визначення K<sub>T</sub> і P<sub>K</sub>.

Значення погрішностей нормовані, виходячи з розрахункової величини погрішності приладу у всьому діапазоні значень теплопровідності. Розрахунок похибки проводиться згідно формул:

$$\Delta(\overline{K}_{T}) = \frac{t_{p} \cdot \sigma_{K_{T}}}{\overline{K}_{T}},$$
(2.16)

де  $\Delta(\overline{K}_T)$  – випадкова похибка визначення теплової провідності тепломіра, t<sub>p</sub> – коефіцієнт Стьюдента (для n = 5 t<sub>p</sub> = 2,78 при довірчій імовірності P = 0,95);

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

де  $\overline{\sigma}_{\overline{K}_{T}}$  – середньоквадратичне відхилення теплової провідності тепломіра, Вт/К,

n – число вимірів (n = 5);

$$\overline{K}_{T} = \frac{\sum_{n=1}^{5} K_{Ti}}{5},$$
(2.18)

де  $\overline{K}_T$  – середнє значення провідності тепломіра, Вт/к.

Розрахунок похибки визначення проводиться за формулами:

$$\Delta(\overline{P}_{K}) = \frac{t_{p} \cdot \sigma_{P_{K}}}{\overline{P}_{K}},$$
(2.19)

де  $\Delta(\overline{P}_{K})$  – випадкова похибка визначення поправки на контактний тепловий опір зразка, неідентичність монтажу термопар;

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

де  $\overline{\sigma}_{\overline{P}_{K}}$  – середньоквадратичне відхилення поправки на контактний тепловий опір зразка, неідентичність монтажу термопар;

$$\overline{P}_{K} = \frac{\sum_{n=1}^{5} P_{Ki}}{5},$$
(2.21)

де  $\overline{P}_{K}$  – середнє значення поправки на контактний тепловий опір зразка, неідентичність монтажу термопар, м<sup>2</sup>·K/Вт.

2.2.2. Встановлення залежності від температури питомої теплоємності композиційних матеріалів та визначення теплоти кристалізації

Визначення питомої теплоємності досліджуваних зразків проводилося з використанням диференціального скануючого калориметра Perkin Elmer DSC 2, модифікованого і оздобленого пакетом прикладних програм фірмою IFA GmbH (швидкість нагрівання зразка 0,05-200 K/xe.; інтервал температур 223–750 K).

#### Схема ДСК типу компенсованої потужності

Розглянемо принцип конструкції ДСК двох основних типів [18, 19] (теплового потоку і компенсованої потужності). Нижче наведена схема ДСК типу компенсованої потужності, рис. 2.7.

У термостатованний блок 1 поміщені дві ідентичні печі 2 і 3. Одна з них, піч 2, містить тигель 4 із зразком 5. Піч 3 містить тільки порожній тигель і відіграє роль опорної печі. Терморезистор 6 підключений до схеми компенсування потужності, що створює на нагрівачі 7 тепловий потік  $\Phi_{oven}$ , пропорційний різниці між програмною,  $T_{prog}$ , і обмірюваною,  $T_{oven}$ , температурою печі

Тепловий потік, який виділяється на нагрівачі в печі зі зразком,  $\Phi_{oven}^{s}$ , можна представити у вигляді:

$$\Phi_{oven}^{s} = f\left(T_{block}, T_{oven}^{s}\right) + \left(C_{oven} + C_{pan}\right) \cdot \dot{T}_{oven}^{s} + \Phi_{sample} \quad , \tag{2.22}$$



Рис. 2.7. Схема ДСК типу компенсованої потужності.

де  $f(T_{block}, T_{oven}^s)$  – деяка функція, що описує витік тепла з печі в блок, яка залежить від температури блоку  $T_{block}$  і від температури печі  $T_{oven}^s$  (завжди  $T_{block} < T_{oven}$ ),  $C_{oven}$  - теплоємність печі,  $C_{pan}$  - теплоємність тигеля,  $\Phi_{sample}$  – тепловий потік у зразку.

Аналогічно, тепловий потік, що виділяється на нагрівачі в опорній печі, дорівнює

$$\Phi_{oven}^{r} = f\left(T_{block}, T_{oven}^{r}\right) + \left(C_{oven} + C_{pan}\right) \cdot \dot{T}_{oven}^{r} \quad .$$

$$(2.23)$$

3 іншого боку, різниця цих теплових потоків дорівнює:  $\Phi_{oven}^{s} - \Phi_{oven}^{r} = k \cdot (T_{oven}^{r} - T_{oven}^{s})$ . Коефіцієнт зворотного зв'язку k роблять, можливо, великим (див. додаток 1), так що  $T_{oven}^{s} \approx T_{oven}^{r}$  і навіть  $T_{oven}^{s} \approx T_{prog}$ . Тоді з (2.22) і (2.23) випливає:  $\Phi_{oven}^{s} - \Phi_{oven}^{r} = \Phi_{sample}$ . Якщо зразок поглинає тепло, тільки збільшуючи теплоємність, то  $\Phi_{sample} = C_{sample} \cdot \dot{T}_{oven}^{s}$ , де  $C_{sample}$  - теплоємність зразка. Щоб обчислювати теплоємність зразка, потрібно мати ненульовий тепловий потік, тобто необхідне сканування по температурі,  $\dot{T}_{oven}^{s} \approx \dot{T}_{prog} \neq 0$ . Якщо в зразку відбуваються фазові переходи чи хімічні реакції з виділенням чи поглинанням тепла, то  $\Phi_{sample} = C_{sample} \cdot \dot{T}_{oven}^s + \Phi_{exo/endo}$ , де  $\Phi_{exo/endo}$  - екзотермічний чи ендотермічний тепловий потік при фазовому переході. Часто проводять вимірювання й ізотермічно, тобто  $\dot{T}_{oven}^s \approx \dot{T}_{prog} = 0$ , при цьому  $\Phi_{sample} = \Phi_{exo/endo}$ .

Проаналізуємо різницю температур зразка  $T_s$  та еталону  $T_R$ . Розглянемо відкритий та закритий контур  $\Delta T$  (рис.2.8).

Відкритий контур:

$$T_{S}^{meas} + T_{R}^{meas} = 2 T_{AV}$$
(2.24)

$$dQ_{\rm R}/dt = k (T_{\rm R}^{\rm meas} - T_{\rm R}) = W_{\rm AV}$$
 (2.25)

$$dQ_{s}/dt = k (T_{s}^{meas} - T_{s}) = W_{AV}$$
 (2.26)

Закритий контур:

$$T_{S}^{meas} + T_{R}^{meas} = 2 T_{AV}$$
(2.27)

$$dQ_{\rm R}/dt = k (T_{\rm R}^{\rm meas} - T_{\rm R}) = W_{\rm AV}$$
 (2.28)

$$dQ_{\rm S}/dt = k (T_{\rm S}^{\rm meas} - T_{\rm S}) = W_{\rm AV} + W_{\rm D}$$
 (2.29)

$$W_{\rm D} = X \left( T_{\rm R}^{\rm meas} - T_{\rm S}^{\rm meas} \right) = X \Delta T^{\rm meas}$$
(2.30)

$$k (T_{S}^{\text{meas}} - T_{S}) = k (T_{R}^{\text{meas}} - T_{R}) + W_{D}$$
 (2.31)

$$W_{\rm D} = -k \Delta T^{\rm meas} + k \Delta T (= W)$$
(2.32)

$$\Delta T^{\text{meas}} = (W - W_D)/k \qquad (2.33)$$

$$W = W_{D}[(k/X) + 1] = W_{D} (для k/X << 1)$$
(2.34)

$$\Delta T^{\text{meas}} = W/(k + X) = W/X (для k \ll X)$$
 (2.35)



Рис. 2.8. Залежність температури еталону  $T_R$  та температура зразка  $T_S$  від часу.

де k – теплопровідність,  $W_{AV}$  – швидкість теплового потоку на початку відкритого контуру,  $W_D$  – швидкість теплового потоку на початку відкритого контуру, пропорційна запису сигналу, X – коефіцієнт підсилення, W=k  $\Delta T$  – диференціальна швидкість теплового потоку, яка необхідна для встановлення рівності температур еталону і зразка.

Розглянемо рівноважний розрахунок:

$$\mathbf{T}_{\mathrm{b}} = \mathbf{T}_{\mathrm{0}} + \mathbf{q}\mathbf{t} \tag{2.36}$$

$$dQ_{\rm s}/dt = k(T_{\rm b} - T_{\rm s})$$
 (2.37)

$$dQ_{\rm r}/dt = k(T_{\rm b} - T_{\rm r})$$
 (2.38)

$$Q_{s} = C_{p} (T_{s} - T_{0})$$
(2.39)

$$dQ_{s}/dt = C_{p} SdT_{s}/dt = k(T_{0} + qt - T_{s}) = k[-(Q_{s}/C_{p}) + qt]$$
(2.40)

Розв'язок :

$$Q_{S} = qC_{pt} - (qC_{p}^{2}/k)[1 - \exp(-kt/C_{p})]$$
(2.41)

Початкові умови:

$$T_b = T_S = T_0 = 0$$
$$T = 0 ; Q = 0$$

Результат:

$$Q_{s} = C_{p}T_{s}, T_{b} = qt,$$
  
 $T_{s} = qt - (qC_{p}/k)[1 - exp(-kt/C_{p})]$  (2.42)

де  $T_{\rm b}$  – температура блока, q = dT/dt – швидкість нагрівання.

Незначний температурний градієнт в зразку робить вимірювання незалежними від теплопровідності зразка та дозволяє визначити теплоємність із різниці температур зразка та еталону.

Вимірювання теплоємності:

$$\begin{split} T_{b} - T_{S} &= (C_{S}/k)(dT_{S}/dt) \\ T_{b} - T_{r} &= (C_{r}/k)(dT_{r}/dt) \\ \Delta T &= T_{r} - T_{S} = (C_{S}/k)(dT_{S}/dt) - (C_{r}/k)(dT_{r}/dt) = \\ & [(C_{S} - C_{r})/k] (dT_{S}/dt) - (C_{r}/k)(dT_{r} - dT_{S})/dt \\ T_{b} - T_{S} &= [(C'p + mcp)/k] (dTS/dt) \\ T_{b} - T_{r} &= (C'p/k)(dT_{r}/dt) \\ \Delta T &= T_{r} - T_{S} = [(C'p + mcp)/k] (dT_{S}/dt) - (C'p/k)(dT_{r}/dt) \approx (mcp/k)q \end{split}$$
(2.43)

В рівноважному стані :

$$dT_{r}/dt = q = dT_{b}/dt; \ dT_{S}/dt = q(dT_{S}/dT_{r})$$
  
$$d\Delta T/dT_{r} = d(T_{r} - T_{s})/dT_{r} = 1 - dT_{s}/dT_{r} = 1 - dT_{s}/qdt$$
  
$$dT_{s}/dt = (1 - d\Delta T/dT_{r})q$$
(2.44)

Основні ДСК рівняння:

$$\Delta T = q\{[(C'_p + mc_p)/k] (1 - d\Delta T/dT_r) - (C'_p/k)\}$$
(2.45)

$$mc_p = k \Delta T/q + (k \Delta T/q + C'_p)[(d\Delta T/dT_r)/(1 - d\Delta T/dT_r)] =$$

$$k \Delta T/q + \kappa opeкцiйний член = (k \Delta T/q + C'_p)[(d\Delta T/dT_r)/dT_S)]$$
 (2.46)

де dQ = C<sub>p</sub>dT, dQ/dt = C<sub>p</sub> (dT/dt), C<sub>r</sub> – теплоємність еталону та комірки, C<sub>s</sub> – теплоємність зразка та комірки, C<sub>s</sub> = C'<sub>p</sub> + mc<sub>p</sub>, C'<sub>p</sub> – теплоємність комірки, m – маса зразка, c<sub>p</sub> – питома теплоємність зразка.

# Калібрація теплового потоку (С<sub>р</sub> – калібрування)

Калібрація теплового потоку здійснювалась по питомій теплоємності каліброваної речовини, в подальшому завжди говориться про  $C_p$  – калібрування.

Для фактора калібрації теплового потоку (ФКТП)  $K_{\phi}(T)$  справедливо:

$$\Phi_{icmuhu\check{u}} = K_{\Phi}(T) \cdot \left(\Phi_{{}_{6UMipяhu\check{u}}}(T) - \Phi_{{}_{6a306U\check{u}}}(T)\right)$$

Для  $C_p$  – калібрування проводилось не менше 3 разів:

1. Вимірювання  $\Phi_{_{\textit{базовий}}}(T)$  з пустою коміркою для зразка і пустою опорною коміркою.

2. Вимірювання  $\Phi_{{}_{eumipshuŭ}}(T)$  зі зразком і пустою опорною коміркою.

3. Вимірювання  $\Phi_{\kappa a \pi i \delta p o s}(T)$  з каліброваною речовиною в якості зразка і пустою опорною коміркою.

Тоді справедливі рівняння:

$$K_{\Phi}(T) \cdot \Phi_{\delta a 3 0 \delta u \check{u}}(T) = \Phi_{\delta a 3 0 \delta u \check{u}.icm u H}(T)$$

$$K_{\Phi}(T) \cdot \Phi_{\delta u M i p \beta H u \check{u}}(T) = \beta m_{s} c_{s}(T) + \Phi_{\delta a 3 0 \delta u \check{u}.icm u H}(T) \qquad (2.47)$$

$$K_{\Phi}(T) \cdot \Phi_{\kappa a \pi i \delta \rho 0 \delta}(T) = \beta m_{k} c_{k}(T) + \Phi_{\delta a 3 0 \delta u \check{u}.icm u H}(T)$$

Якщо пов'язати 3 рівняння:

$$c_{s} = \frac{K_{\Phi} \cdot \left(\Phi_{\text{виміряний}}\left(T\right) - \Phi_{\text{базовий}}\left(T\right)\right)}{\beta m_{s}} = \frac{\left(\Phi_{\text{виміряний}}\left(T\right) - \Phi_{\text{базовий}}\left(T\right)\right) \cdot m_{k}c_{k}\left(T\right)}{\left(\Phi_{\text{калібров}}\left(T\right) - \Phi_{\text{базовий}}\left(T\right)\right) \cdot m_{s}}$$
(2.48)

$$K_{\Phi} = \frac{\beta m_k c_k(T)}{\Phi_{\kappa \alpha \pi i \delta \rho o \delta}(T) - \Phi_{\delta \alpha 3 o \delta u \check{u}}(T)}$$
(2.49)

 $C_k(T)$  – істинна питома теплоємність каліброваної речовини, повинна бути відомою в даному температурному інтервалі. Всередині програмного забезпечення, яке використовується, розраховується коефіцієнт калібрації і через поліном від 1 до 4 ступеня відбувається апроксимація. Коефіцієнти полінома, при яких середня розбіжність мінімальна, відкладається в програму і на плату.

Цей спосіб гарантує Portiebarkeit вимірювань, тобто кожне вимірювання можна аналізувати (оцінювати) існуючим програмним забезпеченням без подальшої інформації про калібрацію калориметра.

Калібрація теплового потоку пояснюється з використанням в якості стандарту сапфір: неужели настоящий сапфир

- спочатку загружається калібраційне вимірювання. При цьому треба звернути увагу, що модель накопичувача так вибрати, щоб можна було загрузити вимірювання калібраційного стандарту.

тоді починається з Auswertung (оцінка) в меню Kalib і обирають пункт меню C<sub>p</sub>. Якщо це вимірювання вже калібрувалося з корекційним поліномом, виникає опитування про нову калібрацію. При натисненні JA відбувається калібрація, при NEIN розраховується корегуюча C<sub>p</sub> – крива середнього корегуючого поліному.

З вище сказаного можна заключити, що в ДСК фіксується тепловий потік, якій поглинається або виділяється в одиницю часу (B = dH/dt). При скануванні з заданою швидкістю q = dT/dt температура зразка змінюється і тепловий потік, якій рівний  $dH/dt = dH/dT \cdot dT/dt$ , пропорційний швидкості нагрівання і теплоємності  $dH/dT = C_{sp}$ . Тому, якщо поєднати основні рівняння ДСК та рівняння для визначення К<sub>ф</sub> (константа калориметра), тоді отримаємо остаточне рівняння для розрахунку.

126

$$dH/dt = \mathbf{K}_{\phi} C_{_{3p}} \cdot dT/dt \tag{2.50}$$

або

$$C_{\rm p} = K_{\rm \Phi}' Q/qm \tag{2.51}$$

де Q – тепловий потік, якій поглинається або виділяється в одиницю часу, q – швидкість сканування, C<sub>3p</sub> – питома теплоємність зразка; m – маса досліджуваного зразка.

Теплові ефекти перетворень в полімерах визначається по експериментальній кривій ДСК і дорівнює зміні ентальпії зразка; коефіцієнт калібрування К<sub>н</sub> зв'язує площу *S* піка між кривою ДСК і базову лінію з теплотою ΔH [20]:

$$\Delta H = \frac{K_H S}{m},\tag{2.52}$$

Для визначення К<sub>н</sub> необхідно скористатися еталоном з відомою теплотою плавлення.

Термопара, яка вимірює температуру досліджуваного полімеру, калібрували по реперним точкам. В якості еталонних речовин з відомими температурами плавлення використовувались бензойна кислота, індій, свинець.

Випадкові похибки визначали в наступної послідовності.

Для прямих вимірювань:

1. Розраховували середнє арифметичне значення з *n* вимірювань:

$$\overline{x} = (1/n) \sum_{n=1}^{n} x_i$$
(2.53)

2. Визначали абсолютні похибки окремих вимірювань:

$$\Delta x_i = x_i - \overline{x} \tag{2.54}$$

3. Розраховували квадрати похибок окремих вимірювань

$$\Delta(x_i)^2$$

#### 4. Визначали середнє квадратичне відхилення

$$s_x = \sqrt{\frac{\left(\Delta x_i\right)^2}{n-1}} \tag{2.55}$$

5. Задавали значення коефіцієнта надійності 0,95 і знаходили межі довірчого інтервалу

$$\Delta_x = t_{n\alpha} \frac{s_x}{\sqrt{n}},\tag{2.56}$$

де  $t_{n\alpha}$  – коефіцієнт Стьюдента.

6. Кінцевий результат записували у вигляді  $x = \overline{x} \pm \Delta_x$  і оцінювали відносну похибку

$$\gamma = \frac{\Delta_x}{x} \cdot 100\% \tag{2.57}$$

Для непрямих вимірювань випадкову похибку визначали наступним чином [21-24]. Якщо дана залежність мала вигляд  $y = f(x_1, x_2, ..., x_n)$ , тоді:

- 1. Знаходили усі  $y_i$ , які відповідають  $x_i$ , для усіх n вимірювань;
- 2. Розраховували середнє значення  $\overline{y}$  з *n* вимірювань:

$$\overline{y} = (1/n) \sum_{i=1}^{n} y_i$$
(2.58)

- 3. Визначали довірчі оцінки з заданим коефіцієнтом надійності при вимірюванні параметрів  $x_1, x_2, ..., x_n$ , тобто  $\Delta_{x_1}, \Delta_{x_2}, ..., \Delta_{x_n}$ ;
- 4. Находили довірчу величину:

$$\Delta_{y} = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_{1}}\Delta_{x_{1}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{2}}\Delta_{x_{2}}\right)^{2} + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{n}}\Delta_{x_{n}}\right)^{2}}^{2}$$
(2.59)

5. Кінцевий результат записували у вигляді

$$y = \overline{y} \pm \Delta y$$

Розрахунок довірчого інтервалу та відносна похибка вимірювань наведені в таблиці 2.2.

## Таблиця 2.2

Запежність	Залежність Формула для визначення довірчого інтервалу	Відносна
Switchillerb		похибка
$c_p = B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta}) \times$	$\left[ \left[ \left( \Phi_{\kappa} - \Phi_{\tilde{\rho}} \right) \right]^{2} \right]^{2} \left[ B \right]^{2} $	±1.5%
$ imes \left(eta m_k c_k qm ight)^{-1}$	$\left[\left[\frac{\overline{\beta m_{\kappa} c_{\kappa} qm}}{\beta m_{\kappa} c_{\kappa} qm}\Delta_{B}\right] + \left[\frac{\overline{\beta m_{\kappa} c_{\kappa} qm}}{\beta m_{\kappa} c_{\kappa} qm}\Delta_{\Phi_{\kappa}}\right] + \right]$	при
	$\left  + \left[ -\frac{B}{2} + \left[ -\frac{2B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta})}{2} + \right]^2 + \left[ -\frac{2B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta})}{2} + \right]^2 + \right] \right $	T = 220 -
	$\Delta_{C_{p}} = \begin{cases} + \left[ -\frac{\partial m_{\kappa} c_{\kappa} q m}{\partial m_{\kappa} c_{\kappa} q m} \Delta_{\phi_{\delta}} \right] + \left[ -\frac{\partial m_{\kappa}^{2} c_{\kappa} q m}{\partial m_{\kappa} c_{\kappa} q m} \Delta_{m_{\kappa}} \right] + \\ + \left[ -\frac{2B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta})}{\beta m_{\kappa} c_{\kappa}^{2} q m} \Delta_{c_{\kappa}} \right]^{2} + \left[ -\frac{2B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta})}{\beta m_{\kappa} c_{\kappa} q^{2} m} \Delta_{q} \right]^{2} + \end{cases}$	300 K
		±1,0%
		при
	$\left  + \left[ -\frac{2B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta})}{2} \Delta_{m} \right]^{2} + \left[ -\frac{2B(\Phi_{\kappa} - \Phi_{\delta})}{2} \Delta_{\beta} \right]^{2} \right $	T = 300 -
	$\begin{bmatrix} \beta m_{\kappa} c_{\kappa} q m^{2} & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta^{2} m_{\kappa} c_{\kappa} q m & \rho \end{bmatrix} \end{bmatrix}$	520 K
	$\left[\left[\frac{\Delta H_e m_e}{S_e m}\Delta_s\right]^2 + \left[\frac{\Delta H_e S}{S_e m}\Delta_{m_e}\right]^2 + \right]^{1/2}$	
$\Delta H = \frac{K_H S}{m};$	$\Delta_{(\Delta H)} = \left\{ + \left[ \frac{m_e S}{m S_e} \Delta_{(\Delta H_e)} \right]^2 + \left[ -\frac{\Delta H_e m_e S}{S_e m^2} \Delta_m \right]^2 + \right\}$	
$K_{H} = \frac{\Delta H_{e}}{S_{e}} m_{e};$	$\left[ + \left[ -\frac{\Delta H_e m_e S}{S_e^2 m} \Delta_{s_e} \right]^2 \right]$	
$\Delta H = \frac{\Delta H_e m_e}{S_e m} S;$		±1.5%

Формули для визначення похибок калориметричних вимірювань

### 2.2.3. Дослідження температурної залежності густини композитів

Розглянемо фізичні основи методу гідростатичного зважування. Даний метод покладено в основу об'ємного дилатометра [19].



Якщо зразок розміщено в рідину, то крім сили тяжіння та сили натягу нитки на нього діє сила Архімеда (рис. 2.9).

$$\begin{split} F_{H} &= F_{T} - F_{A}; \\ \text{de } F_{T} &= m_{o} \cdot g \\ F_{A} &= m_{p} \cdot g = \rho_{p} V_{o} g = \rho_{p} \frac{m_{o}}{\rho_{o}} \cdot g \end{split}$$

 $F_{\rm H} = m_{\rm o}g\left(1 - \frac{\rho_{\rm p}}{\rho_{\rm o}}\right) -$ сила натягу нитки. З

Рис.2.9. Зразок в рідині. цих залежностей можна виразити густину зразка:

$$\rho_{\rm o} = \frac{m_{\rm o}g}{m_{\rm o}g - F_{\rm H}} \cdot \rho_{\rm p},$$

де m<sub>o</sub>– маса зразка (вимірюється в кг); F<sub>H</sub> – сила натягу нитки чи вага тіла (вимірюється в H).

Розглянемо той же дослід у випадку використання підіймальних терезів.

Підіймальні терези завжди градуюють в одиницях маси (кг).

Підставимо в формулу густини значення F<sub>H</sub>, отримаємо

$$\rho_{\rm o} = \frac{m_{\rm o}}{m_{\rm o} - m_{\rm o}^{\rm p}} \rho_{\rm p}.$$
(2.60)

Формула (2.60) використовується, якщо відома густина рідини. В іншому випадку необхідно провести аналогічний дослід з еталоном відомої густини, звідки на початку визначається  $\rho_p$ . Еталоном часто є кварцове скло (далі по тексту – «кварц»). Виражаючи з формули (2.60) густину рідини та використовуючи замість зразка – кварц, отримаємо

$$\rho_p = \frac{m_k - m_k^p}{m_k} \rho_k. \tag{2.61}$$

130

Підставимо (2.61) в (2.60), отримаємо:

$$\rho_{\rm o} = \frac{m_{\rm o}}{m_{\rm o} - m_{\rm o}^{\rm p}} \cdot \frac{m_{\rm k} - m_{\rm k}^{\rm p}}{m_{\rm k}} \rho_{\rm k}, \tag{2.62}$$

Якщо густина рідини нас не цікавить, то можна користуватись виразом (2.62). Якщо ж необхідно знати густину зразка та густину рідини, то треба за формулою (2.61) знайти  $\rho_p$ , а потім за допомогою (2.60) обчислити густину зразка.

Практично можна або спочатку зважити кварц в рідині, а далі там же зразок, або одночасно зважувати двома вагами еталон та зразок. Другий спосіб доцільніший при температурних вимірюваннях густини (дозволяє вдвічі скоротити час вимірювань).

Густина деяких полімерів (наприклад ПЕ) нижче густини води і багатьох інших зручних для вимірювань рідин. Тобто зразок плаває в робочій рідині.

В цьому випадку до зразка необхідно прикріпити вантаж (помістити зразок в стаканчик), щоб густина системи «зразок + вантаж» виявилася вищою від  $\rho_p$ . Ваги тепер будуть вимірювати не масу зразка в рідині, а масу зразка і стаканчика в рідині  $m_{o+c}^p$ . А при зважуванні еталона – масу кварцу та його підвісу в рідині  $m_{k+p}^p$ .

Очевидно:

$$\mathbf{m}_{\mathbf{o}}^{\mathbf{p}} = \mathbf{m}_{\mathbf{o}+\mathbf{c}}^{\mathbf{p}} - \mathbf{m}_{\mathbf{c}}^{\mathbf{p}}.$$

З урахуванням формули (2.60) i (2.61) набувають вигляду:

$$\rho_{o} = \frac{m_{o}}{m_{o} - m_{o+c}^{p} + m_{c}^{p}} \cdot \rho_{p}, \qquad (2.63)$$

$$\rho_p = \frac{m_k - m_{k+n}^p + m_n^p}{m_k} \cdot \rho_k.$$
(2.64)

Або остаточно:

$$\rho_{o} = \frac{m_{o}}{m_{k}} \cdot \frac{m_{k} - m_{k+n}^{p} + m_{n}^{p}}{m_{o} - m_{o+c}^{p} + m_{c}^{p}} \cdot \rho_{k}.$$
(2.65)



Рис.2.10. Принципова схема установки: 1) полиця; 2) ваги для зважування зразка; 3) камера спокійного повітря (КСП); 4) модифікований лабораторний автотрансформатор (ЛАТР); 5) система вимірювання температури (термопара, посудина Дьюара, з льодом, цифровий вольтметр); 6) вимірювальна комірка; 7) досліджуваний зразок в стаканчику; 8) лампа підсвічування.

Слід відмітити, що  $m_{o+c}^{p}$ ,  $m_{c}^{p}$ ,  $m_{k+n}^{p}$ ,  $m_{n}^{p}$ ,  $\rho_{p}$  у формулах (2.63) та (2.64) є функціями температури. Тому обчислення густини за цими формулами потрібно проводити для кожної температури окремо. В результаті буде отримана залежність густини зразка від температури  $\rho_{o}(t)$ . Схема об'ємного дилатометра наведено на рис. 2.10. За допомогою системи вимірювання (мікровольтметр, термопара, посудина Дьюара) визначається температури зразків. За результатами вимірювань обчислюється густина зразка при кімнатній температурі. В результаті проведення експериментів визначається температурна залежність густини зразків.

#### 2.2.4. Визначення модуля Юнга композиційних матеріалів

Для повного термодинамічного опису процесу деформації досліджуваних матеріалів був вибраний метод деформаційної калориметрії [19, 25], який полягає в одночасному вимірюванні роботи (W), яка йде на деформацію (одноосьове розтягування) зразка і поглинутої зразком теплоти (Q). Сумуючи роботу і теплоту, отримуємо зміну внутрішньої енергії ( $\Delta U$ ) зразка в процесі деформації

$$\Delta U = W + Q. \tag{2.66}$$

Блок-схема експериментальної установки зображена на рис. 2.11. Калориметром слугував калориметр Кальве [26], який складається із двох циліндричних комірок висотою 0,15 м і діаметром 0,012 м. На внутрішній і зовнішній поверхні кожної комірки розміщено по 836 зварених термопар мідьконстантан. Товщина як мідної, так і константанової дротини складає 0,3 мм. Комірки розміщені всередині мідного циліндричного блоку діаметром 0,065 м таким чином, щоб забезпечити щильний тепловий контакт зовнішніх термопар з мідним блоком. Для термоізоляції і зменшення градієнта температури, викликаного зовнішніми джерелами використовували різні тепла. теплоізоляційні матеріали, а також металічні (мідь, алюміній) екрани і мідні розсіюючи конуси [26]. Для підсилення сигналу термопар використовували фотогальванічний підсилювач 6ПВ.367.436.



Рис. 2.11. Блок-схема деформаційного калориметра. 1 – досліджуваний зразок; 2 –калориметричний блок; 3 – фотогальванічний підсилювач; 4 – діаграмний самописець; 5 – розривна машина; 6 – вимірювач сили; 7 – вимірювач переміщення; 8 – двохкоординатний самописець; 9 – адіабатична оболонка.

Сигнал з виходу підсилювача подавався на діаграмний самописець КСП– 4. Калібрування мікрокалориметра виконувалась шляхом подачі певної напруги на відомий опір, розміщений в робочій комірці. Максимальна чутливість калориметричного блоку складала 5×10<sup>-6</sup> <sub>Вт/мм</sub> шкали самописця.

Як розтягуючий пристрій застосовувалась розривна машина ZP–10, додатково оснащена вимірювачем видовження на основі прецизійного реохорда і тензорезисторним вимірювачем сили балочного типу [27].

Сигнал з вимірювачів видовження і сили подавався відповідно на входи "X" і "Y" двохкоординатного самописця ПДА–1. Робота визначалась як  $\int_{l_0}^{l_k} F(l) dl$ , де F – сила , l,  $l_0$ ,  $l_k$  – відповідно поточна, початкова і кінцева довжини зразка. Максимальна чутливість вимірювача сили 0,1 Н/мм шкали самописця. Абсолютна похибка вимірювання видовження не перевищує ± 0,015мм. Швидкість деформації в усіх дослідженнях була однаковою і мала величину 10% від довжини зразка за хвилину. Деформація при дослідженні зразка набиралась ступінчато, з витримкою порядку 10–20хв. між кожним розтягуванням (час витримки визначався по закінченню процесів теплової релаксації).

Розрахунок величин W, Q і  $\varepsilon$  виконувався таким чином. Оскільки W визначається площею під кривою F(l), то

$$W = K_W m_W$$

де  $K_w$  – калібрувальний коефіцієнт;  $m_w$  – маса кальки площею, що дорівнює площі під кривою F(l), яка перенесена з діаграмної стрічки на кальку рівної товщини.

$$K_W = \frac{F_{100}l_{100}}{m_{100^2}}$$

де  $F_{100}$  – сила, якій відповідає відхилення на 100 *мм* пера самописця по координаті "F";  $l_{100}$  – переміщення балки, якому відповідає відхилення на 100

*мм* пера самописця по координаті "l";  $m_{100^2}$  – маса кальки розміром 100 *мм* × 100 *мм*.

$$F_{100} = \frac{F}{x_F} \cdot 100,$$

де *F* – сила прикладена до балки; *x<sub>F</sub>* – переміщення пера самописця по координаті "*F*".

$$l_{100} = \frac{x}{x_l} \cdot 100$$
,

де x – переміщення балки;  $x_l$  – переміщення пера самописця по координаті "l".

$$Q = K_Q m_Q,$$

де  $K_Q$  – калібрувальний коефіцієнт;  $m_Q$  – маса кальки, яка відповідає шуканій теплоті.

$$K_Q = \frac{Q_{100^2}}{m_{100^2}} = \frac{P_{100}t_{100}}{m_{100^2}},$$

де  $P_{100}$  – потужність, якій відповідає відхилення на 100 *мм* пера самописця по координаті "*P*";  $t_{100}$  – час, якому відповідає відхилення на 100 *мм* пера самописця по координаті "t".

$$P_{100} = \frac{P}{x_P} \cdot 100 = \frac{U^2}{Rx_P} \cdot 100,$$

де *U* – напруга, яку подано на калібрувальний резистор; *R* – опір калібрувального резистора; *x*<sub>*p*</sub> – переміщення пера самописця по координаті " *P*".

$$t_{100} = \frac{t}{x_t} \cdot 100$$

де t – час, на протязі якого фіксувався тепловий потік P;  $x_t$  – переміщення пера самописця по координаті "t".

,

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{K_l x_l}{l_0},$$

де  $K_l = \frac{x}{x_l}$  – калібрувальний коефіцієнт; x – переміщення балки;  $x_l$  –

переміщення пера самописця по координаті "l";  $l_0$  – початкова довжина зразка.

Математична обробка результатів вимірювання і врахування випадкової і систематичної похибок виконувались за методикою, наведеною в [22–24].

Випадкові похибки визначали в наступної послідовності.

Для прямих вимірювань:

1. Розраховувалось середнє арифметичне значення з *n* вимірювань:

$$\overline{x} = \left(1/n\right) \sum_{n=1}^{n} x_i .$$
(2.67)

2. Визначались абсолютні похибки окремих вимірювань:

$$\Delta x_i = x_i - \overline{x} \,. \tag{2.68}$$

3. Розраховувались квадрати похибок окремих вимірювань:

$$\Delta(x_i)^2$$
.

4. Визначалось середнє квадратичне відхилення:

$$s_x = \sqrt{\frac{\left(\Delta x_i\right)^2}{n-1}} \,. \tag{2.69}$$

5. Задавалися значення коефіцієнта надійності 0,95 і знаходились межі довірчого інтервалу:

137

$$\Delta_x = t_{n\alpha} \frac{s_x}{\sqrt{n}}, \qquad (2.70)$$

де  $t_{n\alpha}$  – коефіцієнт Стьюдента.

6. Записували кінцевий результат у вигляді  $x = \overline{x} \pm \Delta_x$  і оцінювали відносну похибку

$$\gamma = \frac{\Delta_x}{x} \cdot 100\% . \tag{2.71}$$

Для непрямих вимірювань випадкова похибка визначалась наступним чином: Якщо дана залежність вигляду  $y = f(x_1, x_2, ..., x_n)$ , тоді:

- 3. Знаходили усі  $y_i$ , які відповідають  $x_i$ , для усіх *n* вимірювань.
- 4. Розраховували середнє значення  $\overline{y}$  з *n* вимірювань

$$\overline{y} = \left(1/n\right) \sum_{i=1}^{n} y_i \,. \tag{2.71}$$

- 3. Визначали довірчі оцінки із заданим коефіцієнтом надійності при вимірюванні параметрів  $x_1, x_2, ..., x_n$ , тобто  $\Delta_{x_1}, \Delta_{x_2}, ..., \Delta_{x_n}$ .
- 4. Находили довірчу величину:

$$\Delta_{y} = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_{1}}\Delta_{x_{1}}\right)^{2} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{2}}\Delta_{x_{2}}\right)^{2} + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_{n}}\Delta_{x_{n}}\right)^{2}}^{2}.$$
(2.72)

5. Кінцевий результат записували у вигляді:

$$y = \overline{y} \pm \Delta y. \tag{2.73}$$

Систематичні похибки для непрямих вимірювань знаходили аналогічно випадковим за рівнянням (2.72). Однак, величини  $\Delta_{x_1}$ ,  $\Delta_{x_2}$ , ...,  $\Delta_{x_n}$  в цьому випадку мали зміст приладових абсолютних похибок параметрів  $x_1, x_2, ..., x_n$ , які визначаються прямими вимірюваннями. Абсолютна похибка  $\Delta x_{cucm}$ розраховувалась за класом точності приладів (приведеної похибки  $\gamma_{\Pi}$ ) за відомим співвідношенням [22]:

$$\Delta x_{cucm} = \frac{\gamma_{\Pi} \cdot \Pi}{100\%}, \qquad (2.74)$$

де П – верхня межа вимірювань приладу.

Повну похибку  $\Delta_y$  результату вимірювання величини у отримували у відповідності з виразом

$$\Delta_{y} = \sqrt{\left(\Delta_{y_{cucm}}\right)^{2} + \left(\Delta_{y_{gunad}}\right)^{2}}.$$
(2.75)

Якщо один з компонентів у правій частині рівняння (2.75) відрізнявся від другого більше ніж на порядок величини, то меншим членом нехтували.

Формули для визначення відносних похибок вимірювань, отримані за вищеописаною методикою (табл. 2.3):

# Таблиця 2.3

Залежність	Формула для визначення довірного інтервалу	Вілносна
Janewillerb	Формула для визначения довірчого инсрвалу	похибка
$K_W = \frac{F}{x_F} \frac{x}{x_l} \times 100^2 \frac{1}{m_{100^2}}$	$\Delta_{K_{W}} = \left\{ \begin{bmatrix} \frac{1}{x_{F}} \frac{x}{x_{l}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{F} \end{bmatrix}^{2} + \begin{bmatrix} -\frac{F}{x_{F}^{2}} \frac{x}{x_{l}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{x_{F}} \end{bmatrix}^{2} + \\ + \begin{bmatrix} \frac{F}{x_{F}} \frac{1}{x_{l}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{x} \end{bmatrix}^{2} + \\ + \begin{bmatrix} -\frac{F}{x_{F}} \frac{x}{x_{l}^{2}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{x_{l}} \end{bmatrix}^{2} + \begin{bmatrix} -\frac{F}{x_{F}} \frac{x}{x_{l}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}^{2}} \Delta_{m_{100^{2}}} \end{bmatrix}^{2} \right\}^{1/2}$	± 1.6%
$K_{Q} = \frac{U^{2}}{Rx_{P}} \frac{t}{x_{t}} \times 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}}$	$\Delta_{K_{Q}} = \begin{cases} \left[ \frac{U}{Rx_{p}} \frac{t}{x_{t}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{U} \right]^{2} + \left[ -\frac{U^{2}}{R^{2}x_{p}} \frac{t}{x_{t}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{R} \right]^{2} + \\ + \left[ -\frac{U^{2}}{Rx_{p}^{2}} \frac{t}{x_{t}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{x_{p}} \right]^{2} + \left[ \frac{U^{2}}{Rx_{p}} \frac{1}{x_{t}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{t} \right]^{2} + \\ + \left[ -\frac{U^{2}}{Rx_{p}} \frac{t}{x_{t}^{2}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}} \Delta_{x_{t}} \right]^{2} + \left[ -\frac{U^{2}}{Rx_{p}} \frac{t}{x_{t}} \cdot 100^{2} \frac{1}{m_{100^{2}}^{2}} \Delta_{m_{100^{2}}} \right]^{2} \end{cases}$	±0.3%
$W = K_w m_w$	$\Delta_{W} = \left\{ \left[ m_{W} \Delta_{K_{W}} \right]^{2} + \left[ K_{W} \Delta_{m_{W}} \right]^{2} \right\}^{1/2}$	$\pm 2.1\%$ при $W \ge$ 2.6·10 <sup>-3</sup> Дж
$Q = K_Q m_Q$	$\Delta_{Q} = \left\{ \left[ m_{Q} \Delta_{K_{Q}} \right]^{2} + \left[ K_{Q} \Delta_{m_{Q}} \right]^{2} \right\}^{1/2}$	відповідає ε ~ 0.5% ± 1.0% при Q≥
$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} =$ $= \frac{K_l x_l}{l_0}$	$\Delta_{\varepsilon} = \left\{ \left[ \frac{x_l}{l_0} \Delta_{K_l} \right]^2 + \left[ \frac{K_l}{l_0} \Delta_{x_l} \right]^2 + \left[ -\frac{K_l x_l}{l_0^2} \Delta_{l_0} \right]^2 \right\}^{1/2}$	1·10 <sup>-3</sup> Дж відповідає ε ~ 0.5%
U		$\pm 2.0\%$ при $\varepsilon \ge 1.0\%$ і $l_0 \ge 50$ мм

# Формули для визначення похибок вимірювання величин $W, Q, \varepsilon$

2.3. Використання моделей теорії ефективного середовища та теорії перколяції для опису концентраційної поведінки теплопровідності полімерних композитів

2.3.1. Моделі теорії ефективного середовища

В теорії ефективного середовища використовується принцип самоузгодженого поля [28]. Він полягає в тому, що при розрахунку поля всередині мікроскопічного елемента композиційного матеріалу вважається, що він оточений «ефективним середовищем», діелектрична проникність якого тотожна шуканій. Передбачається, що середнє поле через це включення не змінюється. Усереднюючи по всьому зразку розраховане за таких припущень поле, його прирівнюють до заданого макроскопічного поля і отримують рівняння для визначення ефективної діелектричної проникності. Залежно від морфології середовища використовуються дві різні розрахункові схеми. Перша з них являє собою симетричну модель і використовується для сумішей з двома безперервними фазами, тобто коли немає явного поділу компонентів на матрицю і наповнювач. У цьому випадку мікроскопічним елементом, по якому проводиться усереднення, є ділянка простору, заповнена матеріалом або першого, або другого компонента композиту. Друга схема моделі ефективного середовища являє собою асиметричний підхід, що застосовується для сумішей, в яких один компонент може бути названий матрицею, а другий наповнювачем. У цьому випадку мікроскопічний елемент, за яким проводиться усереднення, є двофазним і являє собою ядро з матеріалу наповнювача, оточене шаром матеріалу матриці. Як теорія протікання, так і модель ефективного середовища мають свої обмеження.

Теоретичні моделі, які враховують кількість наповнювача. Модель Рассела. Дана модель була запропонована Расселом в 1935 році. Модель припускає, що наповнювачі були ідентичні до кубиків, які не взаємодіють між собою. Згідно до подібності між принципом електричної провідності і теплопровідності, модель Рассела [29] задається формулою:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot \frac{V^{\frac{2}{3}} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \left(1 - V^{\frac{2}{3}}\right)}{V^{\frac{2}{3}} - V + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \left(1 - V^{\frac{2}{3}}\right)},$$
(2.76)

де  $\lambda$ ,  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  – теплопровідності композитів, матриці, і наповнювача, відповідно, V – це величина об'ємного вмісту наповнювача. Ця модель показує, що теплопровідність наповнених композитів пов'язана з об'ємною часткою наповнювача і теплопровідністю композиту та наповнювача.

#### Модель Максвелла-Еукена.

Модель передбачає, що частинки наповнювача були гомогенними сферами, які не взаємодіють між собою та розподілені випадковим чином у полімерній матриці. Деякі частинки наповнювача можуть покриватися полімером і розподілятися у вигляді ізольованих острівків у матриці. Модель Максвелла-Еукена обчислює енергію електричного поля у моделі Лапласа на основі подібності між тепловою і електричною провідністю [30]:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot \frac{2\lambda_1 + \lambda_2 + 2V(\lambda_2 - \lambda_1)}{2\lambda_1 + \lambda_2 - V(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$
(2.77)

#### Модель Оделевського.

Не менш відомі рішення Оделевського для хаотично розподілених частинок наповнювача і для матричної системи з кубічними включеннями, центри яких утворюють кубічну гратку, а грані паралельні.

Розрахункова формула для статистичної моделі Оделевського [31]:

$$\lambda_{e\phi} = \frac{(3\nu_1 - 1)\lambda_1 + (3\nu_2 - 1)\lambda_2}{4} \sqrt{\left(\frac{(3\nu_1 - 1)\lambda_1 + (3\nu_2 - 1)\lambda_2}{4}\right)^4 + \frac{\lambda_1\lambda_2}{2}}, \quad (2.78)$$

де  $\upsilon_1$  та  $\upsilon_2$  – об'ємна концентрація компонентів;  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  – теплопровідність компонентів.

#### Модель Бруггемана.

Враховуючи компактну упаковку і взаємодію між частинками у композиті, модель Бруггемана було отримано шляхом введення об'ємної частки наповнювача під інтеграл в перетворенні моделі Максвелла-Еукена [32, 33]:

$$1 - V = \frac{\lambda_2 - \lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
 (2.79)

Деякі дослідження [34] свідчать про існування невеликого відхилення між експериментальними даними і теоретичними значеннями моделі Бруггемана. Для систем епоксид-кремнезем, епоксид-оксид алюмінію і поліімід-нітрид алюмінію експериментальні дані теплопровідності і модель Бруггемана добре корелювали, коли об'ємна частка наповнювача досягала 40%.

#### Модифікована модель Бруггемана.

Існує модифікована модель Бруггемана, в яку вводиться фактор впливу k. Цей фактор може врахувати вплив форми частинок і їх дисперсності, міжфазний термічний опір і взаємодію частинок.

$$1 - V = \frac{\lambda_2 - \lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{k\lambda_1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{3}},$$
(2.80)

де k є фактором впливу композиту.

З рис. 2.12 видно, що моделі Бруггемана по різному описують експериментальні дані для різних типів наповнювача. Так, для системи ПЕО-ВНТ, обидві моделі Бруггемана не корелюются з експериментальними даними (рис. 2.12 а). Це пояснюється авторами роботи [33], в якій вони показали, що досліджувані моделі працюють в області концентрацій наповнювача приблизно 40 %. Однак для системи ПВА-SiO<sub>2</sub> (рис. 2.12 б) встановлено, що дані теплопровідності досить добре описуються моделлю Бруггемана, якщо об'ємна частка діоксиду кремнію становить менше 22,5%, в той час, як вони від одного при більш високому вмісті наповнювача.

Проте цей недолік усуває модифікована модель Бруггемана, яка добре описує експериментальні дані при високому вмісті наповнювача. Невідповідність моделі Бруггемана експериментальним результатам для системи ПЕО-ВНТ пояснюється тим, що дана модель не враховує вплив форми частинок і міжфазного термічного опору на теплопровідність нанокомпозитів. Отже, за допомогою моделей Бруггемана можна описувати експериментальні результати теплопровідності при високому вмісті наповнювача (від 30 % і більше).



Рис. 2.12. Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту нанонаповнювача для систем ПЕО-ВНТ (а) та ПВА- SiO<sub>2</sub> (б). Пусті кола – експеримент, суцільна лінія – модель Бруггемана, пунктирна лінія – модифікована модель Бруггемана

#### Теоретичні моделі, які враховують форму наповнювача.

#### Модель Фріке.

Фріке передбачав, що частинки наповнювача були еліпсоїдної форми і випадковим чином розподілялися у полімерній матриці, а теплопровідність композиту відповідала формулі [35]:

$$\lambda = \lambda_1 + \left\{ \frac{1 + V \cdot \left[ F \cdot \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1 \right) \right]}{1 + V \cdot (F - 1)} \right\},$$
(2.81)

де  $\lambda$ ,  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  – теплопровідності композитів, полімеру і частинок наповнювача, відповідно; V – об'ємна частка наповнювача; F – середній коефіцієнт температурного градієнта з двох фаз. Через велику складність експериментального визначення коефіцієнта F у літературі немає зіставлення теоретичної моделі Фріке з експериментальними даними.

#### Модель Гамільтона-Крейсера.

Гамільтон та Крейсер повністю врахували форму наповнювача і ввели до моделі Максвелла коефіцієнт сферичності ( $\varphi \leq 1$ ), що характеризує співвідношення кількості питомої поверхні між сферою і частинки наповнювача з таким же об'ємом, і фактор форми частинок ( $n = \frac{3}{\varphi}$ ). Якщо  $\varphi$  зменшується, n збільшується. Теплопровідність полімерного композиту з урахуванням форми частинок наповнювача виражається наступним рівнянням [33]:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot \left[ \frac{\lambda_2 + (n-1) \cdot \lambda_1 + (n-1) \cdot V \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + (n-1) \cdot \lambda_1 - V \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)} \right].$$
(2.82)
Коли частинки наповнювача є сферичними,  $\varphi = 1$ , n = 3, рівняння (2.82) узгоджується з моделлю Максвелла. Міжфазний тепловий опір незначний для полімерних композитів з однаковою кількістю наповнювача. Теплопровідність полімерного композиту зростає із збільшенням коефіцієнта форми частинок n. При n = 3 (сферичні частинки), теплопровідність полімерних композитів є найменшою.

Отже, частинки наповнювача з меншим  $\varphi$  можуть поліпшити теплопровідність наповненого полімеру, але питома площа поверхні частинок наповнювача важко визначити експериментальним шляхом, і сферичність  $\varphi$ також важко отримати розрахунковим шляхом, таким чином, застосування цієї моделі є обмеженим.

# Теоретичні моделі, які враховують тепловий опір на межі розділу полімернаповнювач.

Як правило, наповнювач з високою теплопровідністю може покращити теплопровідність полімерних композитів. Тим не менш, деякі дослідники не підтримують цю точку також тому, що невеликі частинки наповнювача з високою теплопровідністю не можуть поліпшити теплопровідність, очевидно, як і очікувалося, а іноді теплопровідність наповнених полімерів навіть нижча, ніж в полімерній матриці [36, 33, 37]. Причиною цього явища є існування міжфазного теплового опору між полімером і наповнювачем.

Враховуючи міжфазний тепловий опір та припускаючи, що в полімері дисперговані у випадковому порядку круглі частинки, Хассельман запропонував модель теплопровідності полімерних композитів [38]:

$$\lambda = \lambda_1 \cdot \frac{\lambda_2 \cdot (1+2\alpha) + 2\lambda_1 + 2V \cdot [\lambda_2 \cdot (1-\alpha) - \lambda_1]}{\lambda_2 \cdot (1+2\alpha) + 2\lambda_1 - V \cdot [\lambda_2 \cdot (1-\alpha) - \lambda_1]},$$
(2.83)

де  $\alpha = a_k/a$  – тепловий опір на межі розділу фаз, який впливає на теплопровідність полімерних композитів; а – радіус сферичних частинок;  $a_k = R_{Bd}\lambda_1$  – радіус Капіци, який представляє собою перехідний радіус частинок сфери;  $R_{Bd}$  – різниця між тепловими потоками полімера і наповнювача,  $R_{Bd}$  та  $a_k$  - константи для деяких полімерних композитів.

Вонг [39] розрахував і перевірив вплив  $\alpha$  на теплопровідність композиту на основі поліаміду та нітриду алюмінію. Було виявлено, що експериментальні значення теплопровідності були більшими, ніж у теоретичній моделі відповідно до формули (2.8). Коли  $\alpha < 1$ , а саме  $a > a_k$ , наповнювачі можуть поліпшити теплопровідність полімера; при  $\alpha > 1$ , а саме  $a < a_k$ , наповнювачі послаблюють теплопровідність полімера; при  $\alpha = 1$ , а саме  $a = a_k$ , теплопровідність полімера не змінюватиметься від введення наповнювача, в даному випадку, модель Хассельмана перетворюється на модель Максвелла.

За допомогою моделі Хассельмана можна визначити міжфазний тепловий опір і пояснити, чому наповнювач з високою теплопровідністю якісно не може збільшити теплопровідність полімерних композитів, а іноді навіть може знизити її. Тим не менш, ця модель може застосовуватися тільки для випадку невеликого наповнення полімерних композитів сферичними частинками. Крім того, вимірювання теплового опору на межі розділу фаз полімерних композитів значно ускладнене.

# Теоретичні моделі, які враховують кількість, форму та міжфазний опір наповнювача.

Враховуючи вплив форми частинок і міжфазного теплового опору, Вонг на основі моделі Максвелла створив наступну модель [40]:

$$\lambda = \lambda_{1} \cdot \frac{\{\lambda_{2}[1+(n-1)\alpha]+(n-1)\cdot\lambda_{1}\}+(n-1)\cdot V\cdot [\lambda_{2}\cdot(1-\alpha)-\lambda_{1}]}{\{\lambda_{2}[1+(n-1)\alpha]+(n-1)\cdot\lambda_{1}\}-V\cdot [\lambda_{2}\cdot(1-\alpha)-\lambda_{1}]}$$
(2.84)

Дослідження в роботі [41] показали, що експериментально визначена теплопровідність композитів на основі поліаміду та нітриду алюмінію була меншою від розрахованого за формулою (2.84) значення, навіть при великому наповненні полімеру. Ван створив наступну модель для полімерних композиційних матеріалів з високим вмістом наповнювачів на основі теорії Евері [42]:

$$(1 - V)^{n} = \left[\frac{\lambda_{1}}{\lambda}\right]^{(1 + n\alpha - \alpha)/(1 - \alpha)} \cdot \left[\frac{\lambda - \lambda_{2} \cdot (1 - \alpha)}{\lambda_{1} - \lambda_{2} \cdot (1 - \alpha)}\right]^{n/(1 - \alpha)}$$
(2.85)

Рівняння (2.10) може бути спрощено до моделі Евері, коли частинки мають сферичну форму, а саме п = 3; або спрощено до моделі Бруггемана, коли міжфазним тепловим опором між сферичними частинками можна знехтувати, а саме при п = 3,  $\alpha$  = 0. Враховуючи міжфазний термоопір і форму частинок, експериментальна теплопровідність системи поліімід – нітрид алюмінію з V = 60% добре корелювала з розрахованою за формулою (2.85) теплопровідністю [37]. Це вказує на те, що формула (2.85), запропонована Вонгом, може бути використана для прогнозування теплопровідності полімерних композитів з великою кількістю різних наповнювачів.

## Теоретичні моделі, які враховують розподіл наповнювача.

Проаналізовані вище моделі теплопровідності враховують вплив кількості наповнювача, форми і теплового опору частинок за умови рівномірного розподілу частинок всередині полімерної матриці. На практиці рівномірне розподілення наповнювачів існує лише у певних областях полімерного композиту, і майже зовсім не спостерігається в системі з високою об'ємною часткою наповнювачів. Ченг та Вахон припустили, що розподіл частинок наповнювача відповідає нормальному закону [43], а коефіцієнт дисперсності є функцією V на основі ймовірнісної моделі Тао [36]. Модель Ченга-Вахона описується як:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1-B}{\lambda_1} + \frac{1}{\{\mathbf{C}\cdot(\lambda_2 - \lambda_1)\cdot[\lambda_1 + \mathbf{B}\cdot(\lambda_2 - \lambda_1)]\}^{1/2}},$$
(2.86)

де В і С константи, які залежать від V.

#### 2.3.2. Моделі теорії перколяції

Перколяційна модель описує неупорядковані системи наповнених полімерних композитів з випадковою геометричною структурою [44]. В основу перколяційної моделі для наповнених полімерів були покладені наступні припущення:

- наповнювачі у полімерному композиті розподіляються таким чином, що приводять до зміни геометричної структури полімеру.
- нелінійна зміна теплопровідності полімерних композитів (різкий стрибок) відбувається при певній критичній концентрації наповнювача, яка називається порогом перколяції.
- поріг перколяції і теплопровідність композитів пов'язані з розміром і формою частинок.
- у композиті може утворюватися повністю неперервна фаза із частинок наповнювача (перколяційний кластер).

#### Модель Кіркпатріка

Перколяційна модель Кіркпатріка описує неупорядковані системи наповнених полімерних композитів з випадковою геометричною структурою [45]. В основу перколяційної моделі для наповнених полімерів були покладені вищенаведені припущення.

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

$$\lambda_{c} = \begin{cases} \lambda_{m} (p - p_{c})^{k'} & \text{при } p > p_{c} \\ \lambda_{f} (p_{c} - p)^{-q} & \text{при } p < p_{c} \end{cases},$$
(2.87)

де p – вміст теплопровідного наповнювача, p<sub>c</sub> – критична концентрація частинок наповнювача (поріг перколяції), k' і q – критичні індекси теплопровідності.

#### Модель МакЛахлана

Для більш повного і коректного опису перколяційного переходу у нанонаповнених полімерних системах використовують рівняння МакЛахлана [46]

$$(1-p)\frac{\lambda_m^{1/q} - \lambda_c^{1/q}}{\lambda_m^{1/q} + A\lambda_c^{1/q}} + p\frac{\lambda_f^{1/k} - \lambda_c^{1/k}}{\lambda_f^{1/k} + A\lambda_c^{1/k}} = 0$$
(2.88)

Це рівняння є феноменологічним співвідношенням між  $\lambda_f$ ,  $\lambda_m$  та  $\lambda_c$ , які є теплопровідностями нанонаповнювача, полімерної матриці та нанокомпозиту відповідно. Значення об'ємної частки р лежить в межах від 0 до 1, при p = 0 середовище є непровідним ( $\lambda_c = \lambda_m$ ), а при p = 1 середовище стає провідним ( $\lambda_c = \lambda_f$ ). Критична об'ємна частка p<sub>c</sub>, або поріг перколяції, характеризує перехід від непровідного у провідний стан і визначає коефіцієнт

$$A = (1 - p_c)/p_c$$

При *s* = *t* = 1 дане рівняння перетворюється у рівняння Бруггемана для симетричного середовища. Рівняння (2.88) має два розв'язки:

$$\left|\lambda_{f}\right| \rightarrow \infty : \lambda_{c} = \lambda_{m} \left(\frac{p_{c}}{(p_{c}-p)}\right)^{q}, \quad p < p_{c},$$
(2.89)

$$|\lambda_m| \rightarrow 0 \qquad \lambda_c = \lambda_f \left(\frac{p - p_c}{(1 - p_c)}\right)^{k'} ;, \quad p > p_c , \qquad (2.90)$$

де q і k' – критичні індекси. Рівняння (2.89) та (2.90) є зведеними перколяційними рівняннями.

# 2.4. Експериментально-теоретична методика визначення механізмів кристалізації

#### 2.4.1. Стадія активації

У випадку DSC досліджень, Т<sub>0</sub> можна розглядати як температуру, при якій доля тепла, що йде на кристалізацію невеликої кількості об'ємної долі розплаву, необхідна для виявлення відхилення від базової лінії на термограмах. Для окремого випадку енуклеації, швидкість зміни φ з часом задається рівнянням:

$$d\varphi/dt = (1 - \varphi)K_t \exp(-\Delta F/kT), \qquad (2.91)$$

де  $K_t = \exp(-\Delta E/kT)$  – складова транспорту, яка є незалежною від температури поблизу точки плавлення  $T_m$ .  $\Delta E$  – енергія активації,  $\Delta F = Z_m/(\Delta g)^m$  – вільна енергія формування зародків критичного розміру,  $Z_m$  – складова енергії нуклеації,  $\Delta g = \Delta S_m \Delta T$  – різниця блочної вільної енергії між аморфною та кристалічною фазами при переохолоджені  $\Delta T = T_m - T$ ,  $\Delta S = \Delta H_m / T_m$  – ентропія та  $\Delta H_m$  – ентальпія плавлення, т – безрозмірний цілий параметр, який залежить від типу нуклеації, к – константа Больцмана. Складова  $Z_m$  в рівнянні (2.91), яка залежить від чисельного значення величини т, визначається одним із наступних виразів [47]:

1. У випадку вторинної нуклеації (поверхнева, або двовимірна), т = 1

$$Z_1 = 4b_0 \sigma \sigma_e, \tag{2.92}$$

де b<sub>0</sub> – "товщина" ефективного ланцюга, σ та σ<sub>е</sub> – вільні поверхневі енергії бічних та основних (тобто, складчастих) площин зародків кристалізації.

2. У випадку гомогенної нуклеації (об'ємна та тривимірна), m = 2

$$Z_2 = 32\sigma^2 \sigma_e \tag{2.93}$$

3. У випадку зараодкоутворення в натягнутої матриці, m=4

$$Z_4 = (32\pi/3)A^2\sigma^3 , \qquad (2.94)$$

де А – енергія деформації на одиницю об'єму, і  $\sigma$  – міжфазна вільна енергія. Коли поверхня наповнювача змочується полімерним розплавом, А може бути представлена у вигляді  $A = 4\sigma_m/x$ , де  $\sigma_m$  – натяг поверхні розплаву, х – ефективний міжфазний розділ.

При умові неперервного охолодження зі швидкістю q миттєва температура зразка при  $T = T_m - qt = T_m - \Delta T$  з рівняння (2.91) може бути записана, як

$$q \cdot d\varphi / d(\Delta T) = d / d(\Delta T) [(1 - \varphi) \exp(-\Delta F / kT)].$$
(2.91a)

$$\ln \left\{ V_{t} \left[ (m+1) T_{N} - T_{M} \right] (T_{M})^{m} / T_{N}^{2} (\Delta T)^{m+1} \right\} =$$

$$= \ln \left( K_{m} / a_{m} \right) - a_{m} (T_{M})^{m} / T_{N} (\Delta T)^{m}$$
(2.916)

Якщо підставити вирази (2.92), (2.93), (2.94) в рівняння (2.91а) і знайти максимум для функції  $\varphi$ ,  $d\varphi/d(\Delta T)=0$ , після необхідних перетворень ми отримаємо наступні рівняння для раніше вказаних трьох різних механізмів нуклеації:

1. Площинна (розмірність другого ступеня):

$$-\ln\left[q(2T-T_m)T_m/T^2(\Delta T)^2\right] = a_1T_m/T\Delta T - \ln\left(K_t/a_1\right)$$
(2.95)

2. Об'ємна (тривимірна) нуклеація:

$$-\ln\left[q(3T-T_m)T_m^2/T^2(\Delta T)^3\right] = a_2 T_m^2/T(\Delta T)^2 - \ln(K_t/a_2).$$
(2.96)

3. Нуклеація в натягнутій матриці:

$$-\ln\left[q(5T-T_{m})T_{m}^{4}/T^{2}(\Delta T)^{5}\right] = a_{4}T_{m}^{4}/T(\Delta T)^{4} - \ln(K_{t}/a_{4}).$$
(2.97)

## 2.4.2. Стадія кристалізації в усьому об'ємі полімеру

Після досягнення деякого критичного ступеня перетворення  $\dot{\alpha}$ ,при якому впорядковані поверхні почнуть стикатися, подальший ріст в зонах стикання зупиниться, і кристалізація повинна сповільнитися. Цей ефект може бути емпірично враховано в рамках представлень, що швидкість кристалізації повинна залежати від об'ємної частки незакристалізованого розплаву 1 –  $\dot{\alpha}(\tau)$ , тобто [49-51]:

$$d\dot{\alpha}_{\tau}/dt = n \cdot K_n \cdot t^{n-1} \cdot (1 - \dot{\alpha}_{\tau}).$$

Інтегруючи останній вираз, отримаємо рівняння Колмогорова-Аврамі [52-55]:

$$\dot{\alpha}(\tau) = 1 - \exp\left(-K_n \tau^n\right), \qquad (2.98)$$

де  $\dot{\alpha}(\tau)$  є відношенням поточного і кінцевого обсягів закристалізованого матеріалу,  $K_n$  – ефективна константа швидкості, n – псевдопараметр форми,  $\tau$  – зведений час ( $\tau = V_t$ ·t), t – час,  $V_t$  – швидкість охолодження.

Однією з найбільш важливих характеристик структуроутворення на стадії кристалізації в усьому об'ємі полімера є псевдопараметр форми n, пов'язаний з механізмом кристалізації в плані його просторових особливостей. Останній визначався за допомогою аналізу отриманих експериментальних даних в рамках стандартного рівняння Колмогорова-Аврамі.

Виконаний аналіз показав, що при такому підході розбіжність експериментальних і розрахункових даних виявляється досить істотною. Дана обставина зумовила необхідність розгляду можливості інтерпретації припущенні експериментальних даних В наявності двох механізмів кристалоутворення, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (реалізується на флуктуаціях густини полімеру), і другий - з кристалізацією, в якій роль її центрів виконують частки наповнювача. Згідно з отримані результати експериментальних досліджень аналізувалися ЦИМ відповідно до модифікованого рівняння Колмогорова-Аврамі [56]

$$\alpha^*(\tau) = f\left[1 - \exp\left(-K'_n \tau^{n'}\right)\right] + (1 - f) \cdot \left[1 - \exp\left(-K''_n \tau^{n''}\right)\right], (2.99)$$

Тут верхні індекси " ' " та " " " стосуються індексів першого та другого механізмів.

Теплота кристалізації при різній швидкості охолодження композитів визначається з рівняння

$$q_{\kappa p} = \frac{\int_{T_N}^{T_K} (Q_{\Pi} - Q_{\Pi}^{\min}) dT}{V_t}, \qquad (2.100).$$

де  $q_{\kappa p}$  – питома теплота кристалізації,  $Q_{\Pi}$ ,  $Q_{\Pi}^{min}$  – зведений та мінімальний тепловий потік,  $V_t$  – швидкість охолодження.

2.5. Методика розрахунку теплообмінників різного типу для систем глибокої утилізації теплоти відхідних газів котельних установок

При виконанні розрахункових досліджень стосовно теплотехнічних характеристик котлоагрегатів, основного та допоміжного устаткування різного типу, що входить до складу теплоутилізаційних систем, використовувались відомі методики, наявні в літературі, та розрахункові методики, розроблені у відділі ТЕТ Інституту теплофізики. Розглядалося устаткування поверхневого типу: водо-газові, водо-водяні, та газо-газові теплообмінники з різними конструкційними особливостями. Дані теплообмінники в комплексних теплоутилізаційних системах газоспоживальних котельних установок слугують для підігрівання вхідної котлової води, холодної сирої води, охолоджених димових газів та повітря на горіння [57-66].

Розрахункові методики Інституту технічної теплофізики застосовувались для визначення теплових характеристик теплоутилізаційного устаткування в певних режимах його роботи [67-71]. Ці режими стосувалися глибокого охолодження димових газів (нижче точки роси водяної пари, що міститься в газах). При виконанні досліджень теплових характеристик котельних установок з теплоутилізаційними системами враховувались наступні особливості:

1. Розрахунок котла з теплоутилізаційною системою проводився за вищою теплотою згоряння палива.

2. В тепловому балансі котельної установки з системою теплоутилізації враховувалась зміна вологовмісту димових газів в процесі тепломасообміну [67].

3. Розрахунок коефіцієнтів тепловіддачі з боку димових газів при їх глибокому охолодженні доповнювався складовою, пов'язаною з конденсацією пари з димових газів [70-72]

Нижче викладено основні розрахункові залежності для визначення теплових характеристик теплоутилізаційних апаратів з урахуванням вказаних особливостей.

Тепловий баланс теплоутилізатора з врахуванням зміни вологовмісту димових газів в процесі теплообміну виражався співвідношенням:

$$G_{\rm B}c_{\rm p}^{\rm B}(t_{\rm BHX}^{\rm B} - t_{\rm BX}^{\rm B}) = G_{\rm cr}c_{\rm p}^{\rm cr}(t_{\rm BX}^{\rm cr} - t_{\rm BHX}^{\rm cr}) = = G_{\rm cr}c_{\rm p}^{\rm cr}(t_{\rm BX}^{\rm cr} - t_{\rm BHX}^{\rm cr}) + G_{\rm cr}(X_{\rm BX} - X_{\rm BHX}) \cdot \left[r + c_{\rm p}^{\rm K}(t_{\rm p} - t_{\rm BHX}^{\rm K})\right].$$
(2.101)

Вологовміст димових газів після котла (на вході в теплоутилізатори) розраховувався за формулою:

$$X_{\rm BX} = 0,364 - 0,32 \cdot \alpha^* + 120,5 \cdot \alpha^{*2} - 0,162 \cdot \alpha^{*3}.$$
 (2.102)

Визначення вологовмісту Х<sub>вих</sub> на виході з теплоутилізаторів виконувалось за співвідношенням:

$$X_{_{BHX}} = \frac{c_{_{p}}^{_{r}} \cdot (t_{_{M}} - t_{_{c}}) + (I_{_{M}}^{^{n}} - c_{_{p}}^{^{n}} \cdot t_{_{M}}) \cdot \frac{R^{^{r}} \cdot P_{_{p}}}{R^{^{n}} \cdot (P_{_{6}} - P_{_{p}})}}{I_{_{c}}^{^{n}} - c_{_{p}}^{^{n}} \cdot t_{_{M}}}.$$
(2.103)

Розрахунок точки роси димових газів, значення якої залежить від вологовмісту X цих газів, здійснювався за експериментальною залежністю [73, 74]:

$$t_{\rm p} = 16,129 \cdot \ln \frac{X \cdot 10^3}{0,1 \cdot e^{-0,0193X} + 3,824}.$$
 (2.104)

Розрахунок коефіцієнта тепловіддачі з боку димових газів в умовах їх глибокого охолодження здійснювався з використанням числа Nu<sub>г</sub>, що подавався у вигляді двох складових

$$Nu_{r} = Nu_{r}^{cyx} + Nu_{r}^{KOH}, \qquad (2.105)$$

де Nu<sup>сух</sup> – число Нусельта при так званому сухому теплообміні, що розраховується за відомими залежностями;

Nu<sup>кон</sup> – додаткова складова, пов'язана з ефектом конденсації на оребрених поверхнях нагрівання.

$$\mathbf{N}\mathbf{u}_{\Gamma}^{\mathrm{KOH}} = \widetilde{A} \cdot \mathbf{R}\mathbf{e}_{\Gamma}^{0,6} \cdot \boldsymbol{e}^{m\cdot\theta}, \qquad (2.106)$$

де А – поправочний коефіцієнт, що залежить від вологовмісту X<sub>вх</sub>:

$$\tilde{A} = 0,0001 \cdot e^{87 \cdot X_{BX}} + \frac{0,3}{X_{BX}};$$
  
m = -14;  $\theta$  – безрозмірна температура:  $\theta = \frac{t_{B}}{t_{p}}.$ 

Для газогрійних теплоутилізаторів при визначенні коефіцієнта Nu<sup>кон</sup> за безрозмірну температуру θ приймалось відношення:

$$\theta = \frac{t_{\rm cr}}{t_{\rm p}},$$

де t<sub>ст</sub> – температура стінки поверхні теплообміну.

Значення Nu<sup>сух</sup> визначалось за відомими методиками розрахунку теплообмінних апаратів для пучків гладких труб та пакетів пластин [75].

Щодо додаткової складової коефіцієнта тепловіддачі  $Nu_r^{KOH}$  в умовах конденсації пари з димових газів, то вона розраховувалась згідно з методичними рекомендаціями ІТТФ НАН України [67-71]. Значення  $Nu_r^{KOH}$  визначалось за даними експериментальних досліджень при теплообміні в пучках поперечно-оребрених труб за умов глибокого охолодження відхідних димових газів котлів в діапазоні зміни їхнього вологовмісту  $X_{BX}$  в межах 0,1...0,14 кг/кг с.г. за даними [70-72].

Теплообмінні поверхні водо-газових теплообмінників компонувались із пучків гладких та оребрених труб, а газо-газових (газо-повітряних) – із пакетів пластин та пучків труб з інтенсифікаторами теплообміну. Водо-водяні теплообмінники компонувались із пакетів пластин та труб з кільцевими турбулізаторами потоку ТКП.

Для теплообмінної поверхні водо-газового теплоутилізатора (пучка поперечно оребрених труб) визначення коефіцієнта тепловіддачі з боку димових газів при теплообміні без конденсації водяної пари виконувалось за методичними рекомендаціями [75-79]:

$$K = \frac{1}{\left[\frac{F}{\left(F_{_{\rm BH}} \cdot \alpha_{_{\rm B}}\right)} + \frac{1}{\alpha_{_{\rm \Gamma}}^{_{\rm 3R}}}\right]},\tag{2.107}$$

де *α*<sub>г</sub><sup>зд</sup> – зведений коефіцієнт тепловіддачі, значення якого знаходиться за формулою:

$$\alpha_{\rm r}^{\rm \tiny 3\pi} = \left(\frac{F_{\rm p}}{F} \cdot W \cdot \mu_{\rm p} \cdot \psi_{\rm E} + \frac{F_{\rm \tiny r\pi}}{F}\right) \cdot \alpha_{\rm r} \,. \tag{2.108}$$

де F<sub>p</sub>, F<sub>гл</sub>, F – площа оребреної поверхні, гладких ділянок труб та загальна площа труби відповідно;



Рис. 2.13. Схема труби з кільцевими турбулізаторами потоку.

 W – коефіцієнт ефективності ребра, що відповідає умові постійності α<sub>г</sub> на його поверхні;

ψ<sub>E</sub> – поправочний коефіцієнт, який враховує вплив нерівномірності тепловіддачі по поверхні ребра на його ефективність;

μ<sub>p</sub> – поправочний коефіцієнт, що враховує розширення ребра до основи.

У розрахунках за визначальний розмір приймався зовнішній діаметр несучої труби d, а швидкість розраховувалась за стисненим перерізом пучка, всі фізичні параметри димових газів знаходились за середнім значенням їхньої температури.

Для повітрогрійного теплоутилізаційного устаткування, газогрійних газопідігрівачів та водоводяних теплообмінників при проведенні розрахункових досліджень використовувались пучки труб з інтенсифікаторами теплообміну – кільцевими турбулізаторами потоку КТП. Дані турбулізатори

формуються шляхом накатування на зовнішній стороні труб кільцевих канавок за допомогою спеціального устаткування. При цьому на внутрішній поверхні цих труб утворюються виступи згладженого профілю. Схема труби з КТП наведена на рис. 2.13.

При використанні поверхнями теплообміну трубних пучків з кільцевими турбулізаторами потоку коефіцієнти тепловіддачі всередині цих труб розраховувались з урахуванням інтенсифікації теплообміну

$$\alpha_{\rm KT\Pi}^{\rm \tiny BH} = \alpha_{\rm \tiny T\Pi}^{\rm \tiny BH} \cdot \varepsilon, \qquad (2.109)$$

де  $\alpha_{\rm гл}^{\rm вн}$  – коефіцієнт тепловіддачі для гладкої труби;

 $\varepsilon = \frac{Nu_{KT\Pi}}{Nu_{rn}} = \frac{\alpha_{KT\Pi}^{BH}}{\alpha_{rn}^{BH}}$  – коефіцієнт інтенсифікації, що визначається: для повітрогрійних теплоутилізаторів та газогрійних газопідігрівачів за інтерполяцією експериментальних даних Дрейцера [80, 81] при d/D = 0,94 та  $\Delta/D = 0,50$  (d – внутрішній діаметр труби в місці виступу, D - внутрішній діаметр труби на гладкій ділянці між виступами,  $\Delta$  - крок між канавками)

$$\varepsilon = 2,207 + 7 \cdot 10^{-7} \operatorname{Re}^{\text{\tiny BH}} - 3 \cdot 10^{-13} \cdot \operatorname{Re}^{\text{\tiny BH}}$$
(2.110)

Дана залежність є апроксимацією даних [80] для труб при d/D = 0,94 та t/D = 0,50 (d — внутрішній діаметр труби в місці виступу, D - внутрішній діаметр труби на гладкій ділянці між виступами, t - крок між канавками), Дані параметри приймалися при компонуванні повітрогрійних теплоутилізаторів при виконанні розрахункових досліджень. В даних трубах забезпечується інтенсифікація теплообміну в 1,5-1,9 разів при помірному (порівняно з іншими методами інтенсифікації теплообміну) зростанні гідравлічного опору

Коефіцієнти тепловіддачі *α*<sup>вн</sup> всередині гладких труб та зовні α<sup>зов</sup> при поперечному омиванні трубних пучків розраховувались за залежностями [75].

При розрахунку водоводяних теплообмінників для нагрівання холодної води у разі застосування трубних пучків з гладкими трубами та трубами з кільцевими турбулізаторами потоку ТКП використовувались методичні рекомендації з проектування таких теплообмінників [82].

При застосуванні водоводяних теплообмінників, робоча поверхня яких компонувалася з труб ТКП, враховувалось, що за даними Гомона [82] виступи та канавки сприяють збільшенню турбулентної складової тепловіддачі у вузькому пристінному шарі і збільшують коефіцієнт тепловіддачі з обох сторін теплообмінної труби при помірному зростанні гідравлічного опору.

Методика розрахунку водоводяних теплообмінників з трубами ТКП заснована на визначенні та застосуванні оптимальних швидкостей грійної та нагріваної води для труб і інтенсифікаторів наступних геометричних розмірів:  $d/D_{30B} = 0,92$ ;  $t/D_{30B} = 0,46 d_{\kappa}/D_{30B} = 0,92$  ( $d_{\kappa}$  - діаметр труби по дну канавки,  $D_{30B}$  - зовнішній діаметр труби);  $t/D_{30B} = 0,46$  (t - крок між канавками (див. рис. 2.13). При цьому геометричні параметри турбулізаторів - виступів становлять: d/D = 0,94 (d – внутрішній діаметр труби в місці виступу, D - внутрішній діаметр труби на гладкій ділянці між виступами); t/D = 0,52.

Для водоводяних теплообмінників з течією нагріваної води в трубах коефіцієнт інтенсифікації визначався за інтерполяцією даних [82]

$$\varepsilon_{\rm B} = 1,956 + 1 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{Re}^{\rm BH} - 2 \cdot 10^{-12} \cdot \mathrm{Re}^{\rm BH} \tag{2.111}$$

Коефіцієнт тепловіддачі всередині гладких труб визначався за формулою

$$\alpha_{\scriptscriptstyle \Gamma\Pi}^{\scriptscriptstyle \rm BH} = A \cdot \frac{V^{0,8}}{d_{\scriptscriptstyle \rm BH}^{0,2}} \cdot \Theta_1, \qquad (2.112)$$

де А – температурна функція, що визначається за формулою:

$$A = 1447,9 + 22,412 \cdot \overline{t_{\rm B}} - 0,0549 \cdot \overline{t_{\rm B}}^2; \qquad (2.13)$$

де  $\overline{t}_{\rm B}$  – середня температура води;

Θ<sub>1</sub> – поправка на напрям теплового потоку;

V – швидкість води.

Коефіцієнт тепловіддачі для грійної води при її течії в міжтрубному просторі визначався з урахуванням інтенсифікації за співвідношенням:

 $\alpha_{\mathrm{KT\Pi}}^{\mathrm{30B}} = \alpha_{\mathrm{fm}}^{\mathrm{30B}} \cdot \varepsilon_{\mathrm{fb}}^{\mathrm{30B}},$ 

Коефіцієнт є для зовнішньої поверхні приймався за даними [82]

$$\mathcal{E}_{\rm \tiny TB} = \frac{Nu_{\rm \tiny KT\Pi}}{Nu_{\rm \tiny F\Pi}} = \frac{\alpha_{\rm \tiny KT\Pi}^{\rm \scriptscriptstyle 30B}}{\alpha_{\rm \tiny F\Pi}^{\rm \scriptscriptstyle 30B}} = 1,2.$$

Коефіцієнт тепловіддачі в міжтрубному просторі  $\alpha_{rn}^{30B}$  для гладкої поверхні розраховувався за співвідношенням для повздовжнього омивання труб водою:

$$\alpha_{\rm fin}^{\rm 30B} = A_{\rm l} \cdot \frac{V_{\rm 30B}^{0,79}}{d_{\rm e}^{0,21}} \cdot \Theta_2,$$

де A<sub>1</sub> – температурна функція, що визначається за середньою температурою води за формулою:

 $A_1 = 1598 + 23,498 \cdot \overline{t}_{\rm B} - 0,0575 \cdot \overline{t}_{\rm B}^2;$ 

 $\Theta_2$  – поправка на напрям теплового потоку (при охолодженні  $\Theta_2 = 0.95$ ).

Коефіцієнт теплопередачі водоводяного теплообмінника з трубами КТП розраховувався за співвідношенням:

 $\mathbf{K} = \mathbf{K}_{\mathbf{o}} \cdot \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2,$ 

де К<sub>о</sub> – коефіцієнт теплопередачі з чистою поверхнею теплообміну;

μ<sub>1</sub> – поправочний коефіцієнт на забруднення теплообмінної поверхні
 (зазвичай приймається рівним 0,8...0,9);

μ<sub>2</sub> – поправочний коефіцієнт, що враховує неповне омивання трубного пучка в міжтрубному просторі. Вибирався із таблиць методики в залежності від геометричних розмірів водо-водяного теплообмінника.

2.6. Оцінка достовірності одержаних результатів

Достовірність отриманих в роботі розрахункових досліджень доводиться, по-перше, застосуванням загальноприйнятих методик, a по-друге зіставленням розрахункових результатів експериментів 3 даними та випробувань відповідного устаткування, встановленого на об'єктах його зіставленні використовувались впровадження. При дані випробувань водогрійних та повітрогрійних теплоутилізаторів, розроблених в ІТТФ, та відповідні результати інших дослідників [80, 70, 83-87].

Для водогрійного устаткування, що компонується з пучків оребрених біметалевих (сталева основа та алюмінієве оребрення) труб, проведено зіставлення розрахункових значень його відносної теплопродуктивності з даними теплотехнічних випробувань цього устаткування, встановленого в котельнях ПАТ «Київенерго» На рис. 2.14 наведено результати такого зіставлення.

Розрахункові дані для ПК-1-102ш згідно з [70] представлені графіком залежності (крива 2) відносної теплопродуктивності q<sub>вп</sub> на одиницю площі його теплообмінної поверхні від відносного навантаження  $Q_{\kappa}/Q_{\mu}$ . котла Експериментальні дані q<sub>вп</sub> зображені маркерами 1 при відповідному навантаженні котла. Результати експериментальних досліджень такого теплоутилізатора опубліковано в [86].



Рис. 2.14. Зіставлення розрахункових та експериментальних даних для водогрійного теплоутилізатора (водопідігрівача ПК-1-102ш) за залежністю його відносної теплопродуктивності q<sub>вп</sub> від навантаження котла Q<sub>к</sub>/Q<sub>н</sub>:

1, 2 – експериментальні та розрахункові дані для ПК-1-102ш.

Як видно з наведених результатів, спостерігається задовільний збіг розрахункових та експериментальних даних (розбіжність не перевищує 3 %).

При проведенні випробувань водопідігрівача ПК-1-102ш для традиційних котлів реалізовувався так званий «сухий» режим роботи (без конденсації водяної пари з відхідних димових газів котла). Результати порівняння розрахункових та експериментальних значень відносної теплопродуктивності водогрійного теплоутилізатора в конденсаційному режимі його роботи наведено на рис. 2.15.

На даному рисунку представлено дані щодо відносної теплопродуктивності для водогрійного теплоутилізатора ТПК, призначеного для нагрівання холодної води на хімводоочищення і встановленого в котельні ПАТ «Фармак» за котлом ДЕ-16-14Г [87]. Аналіз одержаних результатів

свідчить, що відхилення експериментальних та розрахункових значень q<sub>вп</sub> не перевищує 9%.



Рис. 2.15. Зіставлення розрахункових та експериментальних даних конденсаційного поверхневого теплоутилізатора ТПК за залежністю його відносної теплопродуктивності q<sub>вп</sub> від числа Re<sub>г</sub> димових газів:

1, 2 – розрахункові та експериментальні дані відповідно.

Що стосується достовірності одержаних В дисертаційній роботі теплообмінників, результатів стосовно газогазових то на рис. 2.16 проілюстровано результати зіставлення розрахункових даних та результатів випробувань повітрогрійного теплотилізатора для \_ повітропідігрівача «Евритерм», встановленого за котлом ПТВМ-30м в котельні «Мінське шосе», «Київенерго». Випробування повітропідігрівача ПАТ ЩО входить до

проводилось службою налагодження вказаного підприємства в різних режимах роботи котла при температурі повітря на вході у повітропідігрівач мінус 5°С.



Рис. 2.16. Зіставлення розрахункових та експериментальних даних для повітропідігрівача за залежністю його відносної теплопродуктивності q<sub>пп</sub> від навантаження котла Q<sub>к</sub>/Q<sub>н</sub>:

1, 2 – розрахункові та експериментальні дані відповідно.

Зіставлення наведених на рис. 2.16 даних показує, що при великих навантаженнях котла (83%) спостерігається задовільний збіг результатів випробувань та розрахунків, відносне відхилення цих результатів становить 3,3%. В даному режимі повітронагрівач забезпечував підігрівання повітря до 98°C і експлуатувався в «сухому» режимі. За умов зниження навантаження

котла, що відповідає зменшенню витрати відхідних газів, а відтак і швидкості потоку у повітронагрівачі, має місце збільшення експериментальних значень відносної теплопродуктивності  $q_{\pi\pi}$ над розрахунковими даними. Це наявністю вхідній ділянці повітронагрівача пояснюється на локальної конденсації водяної пари з димових газів при протитоковому русі теплоносіїв, зменшених швидкостях потоку газів і вхідній температурі нагріваного повітря мінус 5°С. При цьому зниження абсолютної вологості димових газів на виході з повітронагрівача при його випробуваннях не вимірювалось, що і вносить похибку в дані випробувань в режимах роботи котла з навантаженням 46 і 66%.

роботі проводилось також зіставлення даних розрахунків та B експериментів проведенні досліджень теплообмінників різного при призначення з використанням пучків труб з кільцевими турбулізаторами потоку КТП. А саме, проведено зіставлення визначених за залежностями розділу 2.5 коефіцієнтів інтенсифікації теплообміну в таких трубах з даними інших дослідників [80, 83-85]. Відповідні результати щодо даних зіставлення наведено на рис. 2.17. Отримані результати вказують на задовільний збіг розрахункових і експериментальних даних. Розбіжність між вказаними даними для газогазових теплоутилізаторів не перевищує 3 %, а водоводяних теплообмінників – 6 %.

Таким чином, наведений порівняльний аналіз розрахункових результатів і даних експериментів та випробувань відповідного устаткування свідчить про достовірність отриманих в роботі результатів досліджень.



Рис. 2.17. Зіставлення розрахункових та експериментальних даних щодо коефіцієнта інтенсифікації є для газогазових (1, 2) та водоводяних теплообмінників (3, 4). Залежність коефіцієнта інтенсифікації є від числа Re<sub>вн</sub> всередині труб з КТП для газогазових (1, 2) та водоводяних (3, 4) теплообмінників. 1, 3 – розрахункові дані; 2, 4 – експериментальні результати.

Достовірність результатів, отриманих в роботі на основі модельних уявлень про відповідність картини залежності коефіцієнта теплопровідності від змісту наповнювачів утворенню певних структур, підтверджується мікроскопії. Зазначена зміни коефіцієнта результатами картина теплопровідності в залежності від змісту наповнювачів може інтерпретуватися в рамках теорії перколяції

Як приклад, на рис. 2.18 представлено фотографії мікроструктури композиційного матеріалу, в якому матриця виконана з поліетилену, а наповнювачем слугували вуглецеві нанотрубки.



a)





B)

г)

Рис. 2.18. Фотографії мікроструктури композитів на основі поліетилену, наповненого вуглецевими нанотрубками, при різних значеннях його масової частки ω:

a) 
$$\omega = 0,3\%$$
; б) 0,5%; в) 1,5%; г) 3%.

Відповідно до модельних уявлень про поведінку коефіцієнта теплопровідності при зміні масової частки наповнювача було встановлено, що при рівнях концентрації наповнювача, менших від першого порога перколяції частинки наповнювача порівняно рівномірно розподіляються в полімерній матриці при відсутності контакту між ними (див. рис. 2.18 а). Було зазначено, що після досягнення вказаного першого порогу перколяції зі зростанням концентрації наповнювача його частинки, контактуючи між собою, утворюють безперервний перколяційний кластер, що підтверджується даними на рис. 2.18, б. З подальшим підвищенням масової частки наповнювача одночасно із безперервними перколяційними кластерами утворюються також агрегати частинок наповнювача, що яскраво видно на рис. 2.18, в. При достатньо великих концентраціях наповнювача кількість таких агрегатів зростає, так що при наближенні до другого перколяційного порогу вони утворюють так звану перколяційну сітку (див. рис. 2.18, г).

### 2.7. Висновки за розділом

- Наведено основні залежності для теоретичного розрахунку коефіцієнту теплопровідності, питомої масової теплоємності, густини, модуля Юнга полімерних мікро- і нанокомпозиційних композитів.
- Представлено основні теплофізичні методики, за допомогою яких здійснювалися експериментальні дослідження отриманих полімерних мікро- і нанокомпозитів.
- Наведено опис методів одержання полімерних композиційних матеріалів, які використовувалися у роботі.
- Викладено основні визначення для теплового розрахунку досліджуваних комплексних теплоутилізаційних систем з використанням принципових положень методики, розробленої в ІТТФ НАН України.

- 5. Наведено результати щодо достовірності виконаних у роботі досліджень на основі зіставлення розрахункових та експериментальних значень основних теплофізичних величин. Отримано цілком задовільний збіг порівняльних даних.
- Висвітлено дані щодо відповідності модельних уявлень про структуру отримуваних полімерних композиційних матеріалів результатам мікроскопії.

- Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- Lapshin V.I., Yarmarkin V.K., Fokina E.L. Kinetics and mechanisms of mechanochemical solid state sintering of complex oxides. Science of sintering. Ed. by D.P.Uskokovic, New York and London, 1989. P. 537-549.
- 3. Fokina E.L., Budim N.I., Kochnev V.G., Chernik G.G. Planetary mills of periodic and continuous action. J. Materials Sci. 2004. Vol. 39. P. 5217-5221.
- Rojac T., Kosec M. Mechanochemical synthesis of complex ceramic oxides. High-Energy Ball Milling. Mechanochemical Processing of Nanopowders. 2010. P. 113–148.
- Дінжос Р.В., Рехтета М.А., Махровський В.М., Короленко В.Л. Лабораторний практикум. Фізика полімерів. Навчальний посібник. Миколаїв: Миколаївський державний університет ім. В.О.Сухомлинського. 2006. 71 с.
- Lee W., Kang Y. H., Lee J. Y., Jang K.-S., Cho S. Y. Hot-pressing for improving performance of CNT / conjugated polymer thermoelectric films and power generators. Materialstoday Communications. 2017. Vol. 10. P. 41-45.
- Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме.
   Л.:Энергия, 1973. 144 с.
- Сергеев О.А. Метрологические основы теплофизических измерений. М.: Издательство стандартов, 1972. 144 с.
- Чистяков С.Ф., Радун Д.Б. Теплотехнические измерения и приборы. М.: Высшая школа, 1972. 392 с.
- 10.Jorge P. Chimanowsky Jr., Neto R. P. C., Tavares M. I. B., NMR evaluation of polystyrene nanocomposites degradated by repeated extrusion processing.Polymer Degradation and Stability. 2015. Vol. 118. P.178-187.

- 11.Nunes M. A.B.S., Galvão L. S., Ferreira Th. P.M., Luiz E. J.F.T., Bastos Yu. L.M., Santos A. S. F. Reprocessability of high impact polystyrene/clay nanocomposites in extrusion. Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 125. P. 87-96.
- 12.Herrera N., Mathew A. P., Oksman K.. Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. Composites Science and Technology. 2015. Vol. 106. P. 149-155.
- 13.Colonna S., Monticelli O., Gomez J., Saracco G., Fina A. Morphology and properties evolution upon ring-opening polymerization during extrusion of cyclic butylene terephthalate and graphene-related-materials into thermally conductive nanocomposites. European Polymer Journal. 2017. Vol. 89. P. 57-66.
- 14.Noll A., Burkhart T. Morphological characterization and modelling of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(p-phenylene sulfide) nanocomposites obtained by twin screw extrusion. Composites Science and Technology. 2011. Vol. 71, №4. P. 499-505.
- 15.Lee S., Yoo J., Lee J. W. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites in high shear condition. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 31. P. 317-322.
- Видин Ю.В. Инженерные методы расчетов процессов теплопереноса. Красноярск: Красноярский политех. Институт, 1974. 144 с.
- Беляев Н.М., Рядно А.А. Методы теории теплопроводности: В 2 ч. М.: Высшая школа, 1982. 671 с.
- Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.

- Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия. 1976. 216 с.
- Hoehne G.W., Heimminger W., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Berlin: Springer-Verlag. 1996.
- 21. Пономарев С.В., Мищенко С.В., Дивин А.Г., Вертоградский В.А., Чуриков А.А. Теоретические и практические основы теплофизических измерений. Под ред. С.В. Пономарева. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 408 с.
- 22. Калоша В.К., Лобко С.И., Чикова Т.С. Математическая обработка результатов эксперимента. Минск: Высшая школа. 1982. 104 с.
- Лавренчик В.Н. Постановка физического эксперимента и статистическая обработка его результатов: Учебное пособие для вузов. М.: Энергоиздат, 1986. 272 с.
- 24. Кучерук І.М., Дущенко В.П., Андріанов В.М. Обробка результатів фізичних вимірювань. К.: Вища школа, 1981. 216 с.
- 25. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Алексеев В.Ф. Автоматическая микрокалориметрическая установка для исследования тепловых процессов при механической деформации полимеров. ВМС Сер. А. 1969. Т. 11, №5. С. 1181-1186.
- 26. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия М.: Издатинлит, 1963. 477 с.
- 27. Проектирование датчиков для измерения механических величин. Под ред. Е.Ф. Осадчего. М.: Машиностроение, 1979. 490 с.
- Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во "Высш. шк.", 1981. 656 с.
- 29. Deng X.Y., Rao B.L. Heat-conduction theories of powder-filled polymer composites. Aerosp. Mater. Technol. 2008. Vol. 2. P. 18-26.
- Agari Y., Uno T.R. Estimation on thermal conductivities of filled polymers.
   J. Appl. Polym. Sci. 1986. 32. P. 5705-5714.

- Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем Журн. Техн. Физ. 951. 21, № 6. С. 667-685.
- Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. Ann. Phys. 1935. Vol. 416, №8. P. 636-679.
- 33. Yan G., Wei B.R., Yang H.T. Research progress in thermal conductive models of polymer based composite. Fiber Reinf. Plast. Compos. 2006. Vol. 3. P. 50-61.
- 34. Chu J.R., Zhang X.H., Xu C.X. Research and applications of thermal conducting polymer. Polym.Mater. Sci. 2000. Vol. 16, № 4. P. 17-28.
- 35. Fricke H. A Mathematical Treatment of the Electric Conductivity and Capacity of Disperse Systems. Phys. Rev. 1924. Vol. 24. 575 p.
- 36. Tao G.L., Manufacture and Application Technologies of Advanced Composites with High Thermal Conductivity. Nanjing: Nanjing University of Technology. 2006. 109 p.
- 37. Wang J.J., Yi X.S. Thermal conductive high performance polymer microelectronic packaging material: Thermal conductivity and thermal expansion of the packaging material. Packag. 2003. Vol. 24. № 4. P. 13-21.
- 38. Bhatt H., Donaldson Y.K., Hasselman D.P.H. Role of the interfacial thermal barrier in the effective thermal diffusivity/conductivity of SiC-fiber-reinforced reaction-bonded silicon nitride. J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73, № 2. P. 312-318.
- Wang J.J., Yi X.S. Effects of interfacial thermal barrier resistance and particle shape and size on the thermal conductivity of AlN/PI composites. Compos. Sci. Technol. 2004. Vol. 64, № 10-11. P. 1623-1629.
- 40. Wang J.J. Preparation and Investigation on the Polyimide/AlN Composites Materials. Hangzhou: Zhejiang University. 2001. 162 p.

- 41. Sundstrom D.W., Lee Yu-Der. Thermal conductivity of polymer filled with particulate solids. J. Appl. Polym. Sci. 1972. Vol. 16. P. 3159-3167.
- 42. Every A.G., Tzou Y., Hasselman D.P.H., Raj R. The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/diamond composites. Acta Metall. Mater. 1992. Vol. 40, № 1. P. 123-127.
- 43. Ye C.M., Chen Y.L. Heat conduction mechanism, types and application of polymer composites of heat conduction. Chin. Plast. 2002. Vol. 12. P. 14-24.
- 44. Zallen R. Physics of Non-crystal Solid. Beijing: Peking University Press, 1988.232 p.
- 45. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. Reviews of modern physics. 1973. Vol. 45, №4. P. 574-585.
- 46. McLachlan D.S., Chiteme C., Heiss W.D., Wu Ju. The correct modelling of the second order terms of the complex AC conductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation Physica B. 2003. Vol. 338. P. 256-260.
- 47. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М.: Мир, 1979. Т.2. 576 с.
- Privalko V. P., Kawai T., Lipatov Yu. S. Crystallization of filled Nylon 6. III. Non-isothermal crystallization. Colloid & Polymer Sci. 1979. Vol. 257. P. 1042-1048.
- 49. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов. Изд. АН СССР. Сер. Математика. 1937. № 3. с. 355-359.
- 50. Johnson W.A., Mehl R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. New York, 1939. 27 p.
- 51. Avrami M. Kinetics of phase change. II. Transformation time relations for random distribution of nuclei. J. Chem. Phys. 1940. №2. P. 212-217.
- 52. Цахман Г. Плавление и кристаллизация полимеров. Химия и технология полимеров. 1966. № 5. с. 3-77.

- 53. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия. 1968. 333 с.
- 54. Hoffman J.D. Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: bulk polymers. SPE Trans. 1964. №2. P. 315-362.
- 55. Шарплес А. Кристаллизация полимеров. М.: Химия. 1972. 148с.
- 56. Privalko V.P., Dinzhos R.V., Privalko E.G. Enthalpy relaxation in the cooling/heating cycles of polypropylene/organosilica nanocomposites. II. Melting behavior. Thermochimica Acta. 2005. Vol. 428. P. 31-39.
- 57.Фиалко Н.М., Степанова А.И., Навродская Р.А., Новаковский М.А. Анализ эффективности котельной установки с комбинированной теплоутилизационной системой при различных режимах работы котла. Промышленная теплотехника. 2017. № 1. С. 33-39.
- 58.Фиалко Н. М., Степанова А. И., Навродская Р. А., Гнедаш Г. А. Эффективность элементов комбинированной теплоутилизационной системы для подогрева воды и дутьевого воздуха котельной установки. Промышленная теплотехника. 2015. Т. 37. № 5. С. 75-84.
- 59.Долинский А. А., Фиалко Н. М., Навродская Р. А., Гнедаш Г. А. Основные принципы создания теплоутилизационных технологий для котельных малой теплоэнергетики. Промышленная теплотехника. 2014. № 4. С. 27-36.
- 60.Фиалко Н. М., Навродская Р. А., Гнедаш Г. А., Пресич Г. А., Степанова А. И., Шевчук С. И. Повышение эффективности котельных установок коммунальной теплоэнергетики путем комбинированного использования теплоты отходящих газов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2014. № 15. С. 126-129.
- 61.Кудинов А. А., Зиганшина С. К. Охлаждение продуктов сгорания природного газа в конденсационных теплоутилизаторах. Промышленная энергетика. 2010. № 4. С. 39-43.
- 62. Черепанова Е. В. Охлаждение продуктов сгорания газообразного топлива

в ребристых теплообменниках: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург. 2005. 25 с.

- 63.Фиалко Н. М., Аронов И. З., Навродская Р. А., Пресич Г. А. Эффективность применения конденсационных теплоутилизаторов в системах теплоснабжения. Промышленная теплотехника. 2003. Т. 25. № 3. С. 36-41.
- 64.Мизонов В. Е., Мильман О. О., Валяев В. Н., Сизова О. В. Расчетноэкспериментальное исследование процесса теплоотдачи при конденсации водяного пара из паровоздушной смеси в замкнутом объеме. Известия вузов. Химия и хим. технологии. 2002. Т. 45. № 5. С. 162-163, 180.
- 65.Афанасьев Ю. О., Петрик П. Т., Тиунова Н. В., Калмыков А. С. Исследование конденсации пара из паровоздушной смеси. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2002. № 3. С. 49-52, 105.
- 66.Jia L., Peng X. F., Yan Y., Sun J. D., Li X. P. Влияние конденсации водяных паров на конвективный Effects of water vapor condensation on the convection heat transfer of wet flue gas in a vertical tube. Int, J. Heat and Mass Transfer. 2001. Vol. теплообмен при течении влажных дымовых газов в вертикальной трубе. 44. № 22. Р. 4257-4265.
- 67.Фиалко Н. М., Гомон В. И., Навродская Р.А., Прокопов В.Г., Пресич Г. А. Особенности методики расчета поверхностных теплоутилизаторов конденсационного типа. Промышленная теплотехника. 2000. № 2. С. 49-53.
- 68.Фиалко Н. М., Навродская Р. А., Прокопов В. Г., Пресич Г. А., Сингаевская С. И. Оптимизация параметров труб с поперечным оребрением в конденсационных теплоутилизаторах. Промышленная теплотехника. 1999. № 1–2. С. 27-31.
- 69. Пресіч Г. О., Навродська Р. О., Сингаєвська С. І. Методика розрахунку

системи «котел-теплоутилізатор». Мала енергетика: шляхи та перспективи розвитку і безпека навколишнього середовища: матеріали доповідей і повідомлень науково-практичної конференції (м. Київ. 17–19 травня). 1999. С. 46-47.

- 70.Фиалко Н. М., Навродская Р. А., Прокопов В. Г., Пресич Г. А. Теплообмен в конденсационных теплоутилизаторах газоиспользующих котлов. Вісник УБЕНТЗ. 1998. Київ. № 8. С. 8-10.
- 71.Фіалко Н. М., Навродська Р. О. Експериментальне дослідження теплообміну при глибокому охолодженні димових газів котельних агрегатів. Региональные проблемы энергосбережения в децентрализованной теплоэнергетике: матер. международной научно– практической конференции (Киев. 23–26 октября 2000г.). С. 144-146.
- 72.Навродська Р. О. Утилізація теплоти відхідних газів газоспоживаючих котлів у поверхневих теплоутилізаторах конденсаційного типу: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.14.06, ІТТФ НАН України. Київ. 2001. 19 с.
- 73.П.П.Безлюдный, Л.Г. Семенюк, В.Н. Николаев, М.И. Пересичный Определение температуры точки росы продуктов сгорания природного газа. Известия вузов СССР. Энергетика. 1986. №12. С.89-91.
- 74.Шевчук С.І. Підвищення ефективності застосування теплових методів захисту газовідвідних трактів котельних установок з конденсаційними теплоутилізаторами: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Ін-т технічної теплофізики НАН України. Київ, 2011. 20 с.
- 75.Кузнецов Н.В., Митор В.В., Дубовский И.Е., Карасина Э.С. Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод. М.: Энергия. 1973. 296 с.
- 76.Расчет и рекомендации по проектированию поперечно-оребренных конвективных поверхностей нагрева стационарных котлов. РТМ 108.030.140. Введ. 01.07.88. Л.: ЦКТИ. 1988. 30 с.

- 77.Юдин В. Ф. Теплообмен поперечно-оребренных труб. Л.: Машиностроение. 1982. 190 с.
- 78.Хавин А.А. Теплоаэродинамические характеристики пучков труб с приварным спирально-ленточным оребрением. Промышленная теплотехника. 1997. №6. С.110-115.
- 79.Письменный Е.Н. Способы совершенствования теплообменников из поперечно-оребренных труб (обзор). Промышленная теплотехника. 1990. №6. С. 3-8.
- 80.Калинин Э. К., Дрейцер А. Г., Ярхо С. А. Интенсификация теплообмена в каналах. Москва: Машиностроение. 1981. 208 с.
- 81.Дрейцер Г. А., Лобанов И. Е. Предельная интенсификация теплообмена в трубах за счет исскуственной турбулизации потока. ИФЖ. 2003. Т. 76. № 1. С. 46-51.
- 82.Методические рекомендации по проектированию водоподогревательных установок из гладкотрубных водоподогревателей и водоподогревателей с трубами с кольцевыми канавками (ТКК) для систем отопления и горячего водоснабжения. Киев. НИИСТ. 1986. 50 с.
- 83. Гомон В.И., Аронов И.З., Ратушняк А.И., Навродская Р.А. Газотрубный утилизатор теплоты отходящих газов промышленных печей. Промышленная энергетика. 1990. №6, С. 31-34.
- 84. Гомон В.И., Остапущенко П.Г., Аронов И.З. Эффективная конструкция водоподогревателя для систем теплоснабжения. Водоснабжение и санитарная техника. 1983. №9, С. 13-16.
- 85. Гомон В.И., Остапущенко П.Г., Аронов И.З. Трубчатый водоподогреватель для систем теплоснабжения.. Водоснабжение и санитарная техника. 1990. №6, С. 12-15.
- 86. Фіалко Н. М., Пресіч Г. О., Навродська Р. О., Гнєдаш Г. О., Шевчук С. І. Оснащення водогрійного котла передвключеним конвективним пакетом.

Проблемы экологии и эксплуатации объектов энергетики: материалы XVII международной конференции (г. Ялта 5–9 июня 2007). Киев. 2007. С. 108-112.

87. Фіалко Н. М., Пресіч Г. О., Навродська Р. О., Гнєдаш Г. О. Застосування конденсаційного теплоутилізатора в системі водопідготування промислової котельні. Проблемы экологии и эксплуатации объектов энергетики: материалы XVI международной конференции (г. Севастополь 6 – 10 июня 2006). Киев. 2006. С. 60-63.
## РОЗДІЛ З

# ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МЕХАНІЗМИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВИСОКОТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ, ЩО БАЗУЄТЬСЯ НА ЗМІШУВАННІ КОМПОНЕНТІВ У СУХОМУ ВИГЛЯДІ

У цьому розділі наведено результати комплексу експериментальнотеоретичних досліджень теплофізичних характеристик створених полімерних мікро- і нанокомпозитів.

Наведено дані співставлення зазначених характеристик для частковокристалічних полімерних матриць з поліетилену, поліпропілену, полікарбонату та аморфного поліметилметакрилату. 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 I). Для розроблених полімерних нанокомпозитів з різними матрицями на основі експериментально-теоретичних досліджень виконано порівняльний аналіз механізмів їх структуроутворення в процесі кристалізації.

3.1. Теплофізичні властивості і закономірності кристалізації полімерних композиційних матеріалів на основі полікарбонату при застосуванні різних типів наповнювачів

Одним з нових напрямів створення сучасного теплоенергетичного обладнання є використання мікро- і нанокомпозитів різного призначення. Серед них особливо виділяються полімерні композити, що мають цілий ряд унікальних властивостей [1-11].

До перспективних галузей застосування полімерних мікроi нанокомпозитів відноситься, зокрема, виготовлення теплообмінних поверхонь, які різних теплоенергетичних € важливими елементами установок. Використання матеріалів даного класу покликане забезпечувати підвищення довговічності і надійності таких поверхонь, зниження їх масогабаритних характеристик тощо.

До матеріалів для теплообмінних поверхонь, як відомо, пред'являється ряд вимог, що стосуються їх теплофізичних властивостей, діапазону робочих температур, технологічних характеристик та ін. Щодо теплофізичних властивостей, то тут, в першу чергу, мова йде про коефіцієнт теплопровідності матеріалів. Значення останнього з метою забезпечення низькоготермічного опору стінок теплообмінників, як правило, не повинні бути менші від 20 Вт/(м·К).

Вимоги до діапазону робочих температур даних матеріалів, очевидно, диктуються тепловими режимами експлуатації теплообмінних апаратів. Для мікро- і нанокомпозитів цей полімерних діапазон, ЩО обмежується температурою їх розм'якшення, є відносно невеликим. Тобто застосування матеріалів повинно бути В першу чергу орієнтовано зазначених на виготовлення теплообмінників, призначених для передачі низькопотенційної теплоти, робоча температура поверхонь яких не перевищує 200 °С.

В цілому ряді ситуацій вимоги до матеріалів для теплообмінних поверхонь включають також їх високу корозійну стійкість. Дані вимоги стосуються теплообмінників, що досить широко використовуються в умовах впливу різних агресивних середовищ. Крім того, до важливих характеристик теплообмінних апаратів відносяться їх масогабаритні показники.

В рамках цієї роботи ставиться завдання створення полімерних мікро- і нанокомпозитів, що відповідають зазначеним вище основним вимогам до теплообмінних апаратів. При цьому розглядаються можливості розробки таких композитів на основі частково-кристалічного полікарбонату з використанням в якості наповнювача вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і мікрочастинок алюмінію. Застосовувані в ході досліджень вуглецеві нанотрубки виготовлялися методом CVD (англ. Chemical vapor deposition - хімічне парофазне осадження). Вміст мінеральних домішок в них складав ~ 0,1%. Питома площа поверхні ВНТ, що визначалася адсорбцією  $N_2$ , дорівнювала 190 м<sup>2</sup>/г. Зовнішній діаметр ВНТ,

знайдений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, становив 20 нм, довжина - (1 ... 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм [12, 13]. Виробник вуглецевих трубок - ТОВ «Спецмаш».

Мікрочастинки алюмінію, що використовувалися як наповнювач, були отримані з алюмінієвої тирси за допомогою її розтирання в кульовому млині до утворення частинок розміром (0,5 ... 1) мкм.

композитів 3 розробки полімерних метою для виготовлення теплообмінних поверхонь був проведений комплекс експериментальних досліджень їх теплофізичних властивостей при варіюванні масової частки наповнювача від 0,2 до 10%. Зразки для дослідження готувалися методом гарячого пресування композиції, отриманої в результаті змішування в магнітній мішалці її компонентів, що знаходяться в порошковому стані. Коефіцієнт теплопровідності полімерних композитів визначався 3 використанням модифікованого приладу IT- $\lambda$ -400 [14]. Для знаходження питомої масової теплоємності композитів застосовувався метод диференціальної скануючої калориметрії на установці Перкіна-Елмера DSC-2 з модифікованим програмним забезпеченням від IFA Gmb Ulm. Густина досліджуваних матеріалів визначалася методом гідростатичного зважування.

#### 3.1.1. Коефіцієнт теплопровідності полімерних мікро- та нанокомпозитів

Характерні результати експериментальних досліджень поведінки коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів на основі полікарбонату в залежності від масової частки  $\omega$  наповнювачів (ВНТ і алюмінію) представлені на рис. 3.1. Як видно з рис. 3.1 б, для обох композитів спостерігається тенденція до збільшення величини коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  з ростом вмісту наповнювачів. При цьому особливо привертає увагу наявність ефектів різкої зміни  $\lambda$  при певних значеннях масової частки наповнювачів  $\omega$ . Так, для полімерного нанокомпозиту, наповненого вуглецевими нанотрубками, різка зміна величини  $\lambda$  має місце при масовій частці ВНТ, рівній 0,5 і 4%. А для

мікрокомпозиту, наповненого алюмінієм, така різка зміна відповідає значенню  $\omega = 1,05$  і 4%.

Описана картина зміни коефіцієнта теплопровідності в залежності



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

від змісту наповнювачів може інтерпретуватися в рамках теорії перколяції [15, 16].

Відповідно до цієї теорії при моделюванні наповнених полімерів приймаються наступні основні положення:

- наповнювачі в полімерному композиті розташовуються певним чином, що призводить до зміни геометричної структури полімеру;

 нелінійна зміна коефіцієнта теплопровідності полімерних композитів (різкий стрибок) відбувається при певній критичній концентрації наповнювача, званого порогом перколяції;

- поріг перколяції і значення коефіцієнта теплопровідності композитів пов'язані з розміром і формою частинок;

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

Відповідно до зазначених положень виявлені в експерименті два стрибка коефіцієнта теплопровідності на кривій  $\lambda = f(\omega)$  можуть бути пояснені наступним чином. При рівнях концентрації наповнювача, менших від першого порога перколяції ( $\omega = 0.5$  для вуглецевих нанотрубок, і  $\omega = 1.05$  для алюмінію), частинки наповнювача порівняно рівномірно розподіляються в полімерній матриці за відсутності контакту між ними (див. рис. 3.2, а). Зважаючи на це, коефіцієнт теплопровідності композитів В даному діапазоні вмісту наповнювачів змінюється незначно. Після досягнення зазначеного першого порогу перколяції частинки наповнювача, контактуючи між собою, утворюють безперервний перколяційний кластер (рис. 3.2, б). І оскільки в даній ситуації значення коефіцієнта теплопровідності наповнювачів істотно перевищують відповідні значення для полімерної матриці, утворення такого кластера призводить до різкого зростання коефіцієнта теплопровідності композиту в цілому. Тобто перколяційні кластери відіграють своєрідних роль теплопровідних каналів, відповідають описаний ефект ЩО за вище стрибкоподібного підвищення величини λ.



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

В області концентрацій наповнювача, близьких до першого порогу перколяції, поряд із зазначеними безперервними перколяційними кластерами

утворюються також агрегати частинок наповнювача (рис. 3.2, б).

У міру підвищення концентрації наповнювачів кількість таких агрегатів зростає, так що при наближенні до другого перколяційного порогу вони утворюють так звану перколяційну сітку (рис. 3.2, в).

останньої Наявність зумовлює різке підвищення коефіцієнта теплопровідності полімерного композиту. З даних, наведених на рис. 3.1, а, наповнювача 3 вуглецевих випливає, що застосування нанотрубок і мікронаповнювача з алюмінію дозволяє отримати полімерні композиційні матеріали з необхідними для виготовлення теплообмінних апаратів значеннями коефіцієнта теплопровідності ( $\lambda \ge 20 \text{ Br/(M·K)}$ ) при відносно невеликому вмісті наповнювача. Так, значення  $\lambda = 20$  Bt/(м·K) у разі наповнювача з вуглецевих нанотрубок досягається при їх вмісті рівному 6,44%, а для наповнювача з алюмінію - приблизно 10%.

Важливо підкреслити, що в ситуаціях, коли не використовуються нано- та мікронаповнювачі, відповідні полімерні композити повинні містити істотно більшу кількість наповнювача.

#### 3.1.2. Температурні залежності питомої теплоємності та густини матеріалів

На рис. 3.3 представлено результати експериментальних досліджень по визначенню температурної залежності питомої теплоємності одержаних полімерних нано- та мікрокомпозитів при різному вмісті наповнювачів. Згідно з отриманими даними з ростом вмісту наповнювачів спостерігається деяке зниження величини теплоємності в усьому розглянутому діапазоні температур.

Як видно з рис. 3.3, криві  $c_p = f(t)$  містять яскраво виражені максимуми, що відповідають температурі плавлення композиту. Остання, згідно з представленими даними, несуттєво змінюється з ростом вмісту наповнювачів і становить приблизно 220 °C. Таким чином, створені полімерні нано- та мікрокомпозити задовольняють вимогам до матеріалів для виготовлення теплообмінників, призначених для передачі низькопотенційної теплоти. Таблиці 3.1, 3.2 ілюструють результати досліджень густини розглянутих полімерних композитів в залежності від температури.



Рис. 3.3. Температурна залежність питомої теплоємності полімерних композиційних матеріалів на основі полікарбонату, наповнених вуглецевими нанотрубками (а) і частинками алюмінію (б) при різному вмісті наповнювачів: 1 - 0%; 2 - 4%; 3 - 10%.

#### Таблиця 3.1.

Значення густини ρ (кг/м<sup>3</sup>) полімерного композиту на основі полікарбонату, наповненого мікрочастинками алюмінію, при їх різному вмісті ω для різних температур

0 %					<i>t</i> , °	С			
	$20^{\circ}\mathrm{C}$	$40^{\circ}$ C	80°C	$100^{0}$ C	$140^{\circ}\mathrm{C}$	180 <sup>0</sup> C	$200^{\circ}\mathrm{C}$	220 <sup>°</sup> C	240 <sup>°</sup> C
0	1220	1220	1210	1200	1150	1020	920	870	840
4	1230	1220	1220	1200	1170	1080	1000	890	850
10	1250	1250	1240	1220	1190	1110	1030	920	880

#### Таблиця 3.2.

Значення густини ρ (кг/м<sup>3</sup>) полімерного композиту на основі полікарбонату, наповненого вуглецевими нанотрубками при їх різному вмісті ω для різних температур

ω, %					<i>t</i> , <sup>0</sup>	С			
, / 0	$20^{\circ}\mathrm{C}$	$40^{\circ}C$	80°C	$100^{0}$ C	$140^{0}$ C	180 <sup>0</sup> C	200 <sup>°</sup> C	220 <sup>°</sup> C	240°C
0	1220	1220	1210	1200	1150	1020	920	870	840
4	1220	1210	1210	1190	1160	1050	940	880	850
10	1230	1230	1220	1220	1200	1080	1010	900	870

Згідно з отриманими даними густина композитів несуттєво відрізняється від густини полімерної матриці у всьому досліджуваному температурному діапазоні. Важливо підкреслити, що густина одержуваних композитів є досить низькою і змінюється в межах 1220 ... 840 кг/м<sup>3</sup>. Таким чином, матеріалоємність теплообмінників, виготовлених з розглянутих полімерних мікро- і нанокомпозитів, є меншою за ідентичні за розмірами і конфігурацією теплообмінники з нержавіючої сталі в 6 ... 8 разів.

Щодо зазначеної вище вимоги до матеріалів для теплообмінників, які працюють в умовах впливу агресивних середовищ, в частині їх підвищеної

корозійної стійкості, то створені мікро- і нанокомпозити цілком задовольняють даній вимозі. Це, як очевидно, зумовлено як унікальними антикорозійними властивостями полімерної матриці, так і досить високою стійкістю до корозії розглянутих наповнювачів.

3.1.3. Екзотерми кристалізації полімерних мікро- та нанокомпозитів

В останній період спостерігається тенденція до розширення областей використання полімерних матеріалів за рахунок застосування їх різних композицій. Дані композиції, як відомо, мають істотно більш широкий спектр фізико-механічних і технологічних властивостей. При цьому особливо виділяються полімерні мікро- і нанокомпозити, властивості яких поліпшені введенням в полімерну матрицю незначної кількості частинок наповнювача відповідних розмірів [17-21].

Завдання розробки нових полімерних мікро- і нанокомпозитів вимагають проведення поглиблених досліджень, спрямованих на вивчення особливостей формування їх структури в процесі кристалізації, що у великій мірі визначає властивості одержуваних матеріалів.

дослідження Виконано механізмів шоло встановлення структуроутворення при охолодженні полімерних композитів з розплаву. При розгляду підлягали дані механізми на стадії зародження окремих цьому структурно упорядкованих підобластей (стадія нуклеації) і на стадії формування таких підобластей у всьому об'ємі композиту (стадія кристалізації в об'ємі матеріалу в цілому). Дослідження проводилися для зазначених вище полімерних композитів при зміні масової частки наповнювачів від 0,2 до 4% і варіюванні швидкості охолодження композиту від 0,0083 К/с (0,5 К/хв) до 0,333 К/с (20 К/хв).

Експериментально-теоретична методика встановлення механізмів структуроутворення, що використовувалась, включала два етапи, перший з яких полягав в експериментальному визначенні екзотерм затвердіння композиту при його охолодженні з розплаву із заданою постійною швидкістю. Тут тепловий потік, що відводився від композита, визначався в сухій атмосфері азоту методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) на установці Perkin Elmer DSC-2. При цьому зразок, розміщений в комірці, нагрівався до температури, що перевищує температуру плавлення матриці приблизно на 50 К, витримувався за даної температури протягом 180 с і далі охолоджувався до температури 350 К при фіксованій швидкості його охолодження.

Другий етап даної методики полягав в теоретичному визначенні на основі отриманих експериментальних даних характеристик структуроутворення на стадії початку формування в матеріалі окремих впорядкованих структур з використанням рівняння нуклеації і визначення параметрів утворення таких структур на стадії їх формування в усьому об смі композиту із застосуванням рівняння Колмогорова – Аврамі.

На рис. 3.4, 3.5 і в табл. 3.3, 3.4 наведено характерні результати експериментальних досліджень, що стосуються визначення екзотермії затвердіння для розглянутих полімерних мікро- і нанокомпозитів.

Розглянемо особливості впливу швидкості охолодження композитів V<sub>t</sub> на основні параметри процесу їх кристалізації. Згідно з отриманими даними для обох розглянутих композитів при різній масовій частці наповнювача має місце в цілому аналогічний характер зміни цих параметрів з ростом величини  $V_t$  (рис. 3.4, 3.5). Тут в першу чергу привертає увагу досить суттєве зниження максимуму теплового потоку  $Q_{\text{max}}$ , що відводиться від композиту зі зростанням швидкості охолодження V<sub>t</sub> при помітному зміщенні положення даного максимуму на кривій Q = f(T) в область більш низьких температур. Так, мікрокомпозиту, що містить 0,2% алюмінію, для величина  $Q_{\text{max}} = 1,84 \text{ мВт}$  при  $V_t = 0,0083 \text{ K/c}$  і знижується до 1,02 мВт при  $V_t = 0,333$  К/с. Що ж стосується температури  $T_M$ , що відповідає тепловому потоку  $Q_{\text{max}}$ , то для зазначених швидкостей  $V_t$  вона дорівнює 463,5 К і 448,9 К відповідно.



Рис. 3.4. Екзотерми кристалізації для полімерних нанокомпозитів на основі полікарбонату, наповнених вуглецевими нанотрубками, при вмісті наповнювача ω = 0,2 % (а), 0,3 % (б) і 4,0 % (в) при різних швидкостях охолодження композиту із розплаву: 1 – V<sub>t</sub> = 0,0083 K/c; 2 – 0,0333 K/c; 3 – 0,0833 K/c; 4 – 0,333 K/c.



Рис. 3.5. Екзотерми кристалізації для композиційних матеріалів на основі полікарбонату, наповнених мікрочастинками алюмінію, при вмісті наповнювача ω = 0,2 % (а), 1,0 (б) и 4,0 % (в) при різних швидкостях охолодження композиту із розплаву: 1 – V<sub>t</sub> = 0,0083 K/c; 2 – 0,0333 K/c; 3 – 0,0833 K/c; 4 – 0,333 K/c.

Характеристики процесу кристалізації полімерного нанокомпозиту на основі полікарбонату, наповненого вуглецевими нанотрубками, при різному вмісті наповнювача ω і різних швидкостях V<sub>t</sub> охолодження композиту з розплаву

ω, %	$T_N, K$	$T_{\rm M}, K$	$T_k, K$	$\Delta T$ , $K$	$Q_{max}$ , м $Bm$
		$V_t = 0,00$	83 K/c		
0	467,5	463,0	460,0	7,5	1,79
0,2	466,9	463,7	461,0	5,9	2,24
0,3	467,6	464,3	461,2	6,4	2,27
4	467,4	464,0; 464,6	460,9	6,5	2,18
		$V_t = 0,010$	66 К/с		
0	467,1	462,3	459,2	1,70	
0,2	465,0	460,8	457,8	7,2	1,94
0,3	465,6	461,5	457,8	7,8	1,95
4	465,6	461,7; 461,0	458,0	7,6	1,90
		$V_t = 0,03$	33 К/с		
0	465,2	460,0	457,0	8,2	1,55
0,2	462,4	458,0	454,2	8,2	1,68
0,3	463,0	458,6	454,4	8,6	1,70
4	462,9	458,7; 457,8	454,6	8,3	1,73
		$V_t = 0,08$	33 К/с		
0	461,2	455,4	451,9	9,3	1,32
0,2	458,2	453,7	449,7	8,5	1,37
0,3	458,7	454,5	449,8	8,9	1,28
4	458,8	455,1;453,4	450,2	8,6	1,38
		$V_t = 0, 16$	66 K/c		
0	457,9	451,2	446,9	11,0	1,16
0,2	457,5	451,2	445,1	12,4	1,19
0,3	458,1	451,9; 450,1	445,5	12,6	1,20
4	458,1	452,1;450,1	445,2	12,9	1,21
		$V_t = 0,33$	33 K/c		
0	456,5	448,4	441,5	15,0	0,97
0,2	455,0	446,7	438,3	16,7	0,98
0,3	455,6	448,0; 444,0	437,7	17,9	0,99
4	455,6	448,1; 443,9	436,7	18,9	1,00

Підвищення швидкості охолодження композиту  $V_t$  призводить також до зниження температур початку  $T_N$  і кінця  $T_K$  кристалізації. При цьому помітно підвищується інтервал температур кристалізації  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_N - T_K$ ).

Наприклад, для нанокомпозиту, що містить 4% вуглецевих нанотрубок, вказаний інтервал  $\Delta T$  становить 6,5 К при  $V_t = 0,0083$  К /с і досягає 18,9 К при  $V_t = 0,333$  К/с.

Зупинимося коротко на розгляді ефектів впливу масової частки наповнювача о на характер отриманих екзотерм кристалізації. Як видно з рис. 3.4 і 3.5, з підвищенням ω спостерігається трансформація унімодального піку на кривій Q = f(T) в бімодальний. При цьому зазначена бімодальность зі зростанням  $\omega$  стає все більш яскраво вираженою. Важливо підкреслити, що наповнювача якій спостерігається масова частка ω. при зазначена трансформація, є різною для різних композиційних матеріалів. Як випливає з результатів виконаних експериментальних досліджень, в разі полімерного композиту, наповненого мікрочастинками алюмінію, бімодальний пік на кривих Q = f(T) з'являється при значенні  $\omega$ , що дорівнює 1%; в разі ж нанокомпозиту, наповненого вуглецевими нанотрубками, він має місце при  $\omega = 0.5\%$ .

При проведенні експериментів було отримано також відповідні екзотерми кристалізації для полімерної матриці при різних швидкостях  $V_t$  охолодження з розплаву. Тут характер екзотерм в цілому аналогічний тим, що й для розглянутих композитів при відносно невеликому вмісті наповнювача ( $\omega = 0,2\%$ ). Тобто при всіх досліджених швидкостях охолодження  $V_t$  екзотерми кристалізації полімерної матриці містили лише унімодальні піки, рівень яких знижувався зі зростанням  $V_t$ .

Отримані експериментальні дані про кінетику кристалізації розглянутих композитів, як уже зазначалося, слугували основою для теоретичного визначення відповідних параметрів структуроутворення.

### 3.1.4. Закономірності кристалізації полімерних композиційних матеріалів

Розглянемо особливості структуроутворення досліджуваних композитів на початковій стадії їх кристалізації – стадії нуклеації. Тут визначенням підлягали такі основні характеристики кристалоутворення, як зведений параметр нуклеації  $a_m$  і зведений танспортний бар  $\Box \in p K_m$ 

$$a_m = Z/k \left( \Delta H_m^o \right)^m, \ K_m = A \exp\left( \Delta E/kT_N \right). \tag{3.1}$$

Таблиця 3.4.

Характеристики процесу кристалізації полімерної мікрокомпозита, наповненого мікрочастинками алюмінію, при різному вмісті наповнювача  $\omega$  і різних швидкостях  $V_t$  охолодження композита із розплаву

ω, %	$T_N, K$	$T_{\rm M}, K$	$T_k$ , K	$\Delta T$ , K	$Q_{max}$ , м $Bm$
		$V_t = 0,00$	)83 K/c		
0	467,5	463,0	460,0	7,5	1,79
0,2	468,0	463,5	460,6	7,4	1,84
1	468,7	463,8	460,5	8,2	1,81
4	468,5	464,4; 463,7	460,8	7,7	1,75
		$V_t = 0,01$	66 K/c		
0	467,1	462,3	459,2	7,9	1,70
0,2	467,6	462,8	459,7	7,9	1,75
1	468,3	463,3; 462,6	459,6	8,7	1,71
4	468,1	463,7; 462,8	459,5	8,6	1,66
		$V_t = 0,03$	333 К/с		
0	465,2	460,0	457,0	8,2	1,55
0,2	465,7	460,5	457,6	8,1	1,59
1	466,3	460,8; 460,0	457,5	8,8	1,57
4	466,2	461,7; 460,4	457,8	8,4	1,41
		$V_t = 0,08$	833 К/с		
0	461,2	455,4	451,9	9,3	1,32
0,2	461,7	455,9	452,3	9,4	1,38
1	462,4	456,9; 455,5	451,9	10,5	1,22
4	462,2	458,0; 455,5	452,1	10,1	1,14
		$V_t = 0, 1$	66 K/c		
0	457,9	451,2	446,9	11,0	1,16
0,2	458,4	451,7	447,4	11,0	1,20

ω, %	$T_N, K$	$T_{\rm M}, K$	$T_k$ , K	$\Delta T$ , K	$Q_{max}$ , м $Bm$
1	459,1	453,6; 451,5	446,8	12,3	1,10
4	459,0	453,9; 451,7	447,0	12,0	1,09
		$V_t = 0,32$	33 К/с		
0	456,5	448,4	441,5	15,0	0,97
0,2	457,0	448,9	440,6	16,4	1,02
1	457,7	450,9; 447,5	440,4	17,3	0,94
4	457,4	451,0; 447,8	440,2	17,2	0,90

Крім того, необхідним було проведення аналізу в частині розмірності кристалоутворення, пов'язаного з параметром *m*.

Для знахождення величини *a<sub>m</sub>* и *K<sub>m</sub>* використовувалось рівняння нуклеації (3.1) [23].

Розв'язання даного рівняння здійснювалося із застосуванням методу найменших квадратів і використанням отриманих в результаті експериментальних досліджень величин  $T_N$ ,  $T_M$  и  $\Delta T$ . При цьому з метою аналізу розмірності кристалоутворення рівняння (2.91б) розв'язувалось для m = 1 и m = 2.

У табл. 3.5 представлені результати розв'язку рівняння (2.916) для композитів на основі полікарбонату, наповнених вуглецевими нанотрубками або мікрочастинками алюмінію, при різному вмісті наповнювача і різних значеннях параметра m. Як видно з табл. 3.5, при m = 1 и m = 2 кореляція між експериментальними і розрахунковими даними цілком задовільна. При цьому, однак, в разі m = 1 в досліджуваному діапазоні зміни параметрів значення коефіцієнтів кореляції  $R'_1$  є істотно меншими, ніж значення відповідних коефіцієнтів  $R'_2$  при m = 2. Таким чином, наведені дані свідчать про наявність двох механізмів структуроутворення на початковій стадії кристалізації розглянутих полімерних композитів, а саме, двовимірного площинного (m = 1) і тривимірного об'ємного (m = 2). Зазначене помітне перевищення величини  $R'_2$  над  $R'_1$  вказує на деяке переважання об'ємного механізму над площинним.

Що стосується зміни з підвищенням вмісту наповнювача  $\omega$  зведеного параметра нуклеації  $a_m$  і зведеного транспортного бар'єру  $K_m$ , то для

198

композитів, що розглядаються, характер даної зміни є аналогічним при m = 1 и *m* = 2. З підвищенням о значення зведеного параметра нуклеації  $a_m$ збільшуються, а транспортного бар'єру  $K_m$  падають (див. дані табл. 3.5).

#### Таблиця 3.5.

кристалізації Параметри структуроутворення початковій стадії на полімерних композитів на полікарбонату при різному основі вмісті наповнювачів ю

ω, %	<i>a</i> <sub>1</sub> , K	$K_1$ , 1/c	$R_1$	$a_2, 10^{-6} \text{ K}$	$K_2, 1/c$	$R_2$
	H	Іаповнюв	ач – вугл	ецеві нанотр	убки	
0	0,325	0,056	0,8142	1,82	0,940	0,9997
0,2	0,329	0,054	0,8551	1,86	0,910	0,9949
0,3	0,356	0,025	0,8964	2,13	0,470	0,9945
4,0	0,362	0,022	0,8821	2,18	0,450	0,9946
	На	повнювач	I — мікроч	астинки алк	омінію	
0	0,325	0,056	0,8142	1,82	0,940	0,9997
0,2	0,327	0,052	0,8255	1,84	0,930	0,9964
1,0	0,345	0,039	0,8412	1,95	0,530	0,9962
4,0	0,351	0,037	0,8315	1,99	0,500	0,9975

пов'язане, як відомо, зі збільшенням швидкості Зростання  $a_m$ кристалізації на її початковій стадії, а зниження  $K_m$  – зі зменшенням обмежень щодо транспорту сегментів матриці через поверхню ламель-кристал.

Важливо також підкреслити, що згідно з результатами виконаних експериментальних досліджень параметр нуклеації  $a_m$  і транспортний бар'єр  $K_m$ зазнають досить різкої зміни в області відносно низьких значень вмісту наповнювача  $\omega$ , а саме, при зміні  $\omega$  від 0,2 до 0,5% для вуглецевих нанотрубок і від 0,2 до 1,0% - для мікрочастинок алюмінію. Подальше підвищення вмісту наповнювача надає істотно менший вплив на зазначені параметри. Такий характер поведінки величин а<sub>т</sub> и К<sub>т</sub> пов'язаний, мабуть, з проходженням при

підвищенні ω першого порога перколяції, що відповідає утворенню безперервного перколяційного кластера [24].

Перейдемо далі до розгляду закономірностей структуроутворення досліджуваних полімерних композитів на другій стадії кристалізації кристалізації в об'ємі матеріалу в цілому. Однією з найбільш важливих характеристик структуроутворення на даній стадії є псевдопараметр форми *n*, пов'язаний з механізмом кристалізації в плані його просторових особливостей. Останній визначався за допомогою аналізу отриманих експериментальних даних в рамках стандартного рівняння Колмогорова-Аврамі [22, 23] (2.98).

показав, при такому підході розбіжність Виконаний аналіз що експериментальних і розрахункових даних є досить значна (див. значення дисперсії  $\chi^2$  для рівняння (2.98) в табл. 3.6 и відповідні дані на рис. 3.6.). Дана зумовила необхідність розгляду обставина можливості інтерпретації припущенні наявності двох механізмів експериментальних даних В кристалоутворення, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (реалізується на флуктуаціях густини полімеру), і другий - з кристалізацією, в якій роль її центрів виконують частки наповнювача.

Згідно з цим отримані результати експериментальних досліджень аналізувалися відповідно до модифікованого рівняння Колмогорова-Аврамі (2.99) [23].

Отримані результати свідчать про те, що для полікарбонату значення псевдопараметра форми  $n \approx 4$ . Останнє означає, що кристалізація відбувається за так званим механізмом напруженої матриці.

Що стосується другого із зазначених механізмів, то згідно з отриманими даними він істотно залежить від масової частки наповнювача  $\omega$ . Так, для нанокомпозиту, наповненого вуглецевими нанотрубками, при  $\omega = 0,2\%$  псевдопараметр форми  $n \approx 4$ . Тобто тут реалізується механізм, аналогічний механізму кристалізації полімерної матриці. Підвищення масової частки вуглецевих нанотрубок до 0,3% призводить до того, що вказаний другий

механізм стає поверхневим ( $n \approx 2$ ). При цьому даний механізм зберігається при подальшому підвищенні  $\omega$ .

### Таблиця 3.6.

Параметри структуроутворення на стадії кристалізації в об'ємі полімерних композитів на основі полікарбонату при різній масовій частці наповнювачів ω і різній швидкості охолодження V<sub>t</sub>

$V_{t,}$	]	Рівняння (3.3	)		Pib	няння	(3.4)	
K / c	п	$K_n, 10^{-5} \mathrm{K}^{-n}$	$\chi^2$ , 10 <sup>-5</sup>	f	$\underset{n\square}{K'_n}, 10^{-5} \text{ K}^-$	<i>n</i> "	$K''_n, 10^{-5} \text{ K}^{-n''}$	$\chi^2$ , 10 <sup>-5</sup>
		Наповню	вач — в	углецеві	і нанотрубки	ι, ω = (	0,2%	
0,0083	4,8	288	54	0,78	70	4,0	211	2
0,0333	4,6	363	64	0,81	33	3,8	447	5
0,0833	4,5	209	67	0,83	13	3,9	323	2
0,3333	4,4	129	66	0,86	49	3,8	142	9
		Наповнюн	вач — ву	углецеві	нанотрубки	, ω = <b>(</b>	),3%	
0,0083	4,4	440	86	0,81	75	2,20	854	2
0,0333	4,2	270	93	0,85	39	2,30	322	2
0,0833	4,1	250	95	0,79	11	2,30	180	1
0,3333	4,0	215	82	0,75	21	2,10	129	4
		Наповнюва	ч — мін	крочасти	нки алюмін	ію, ω =	= 0,2%	
0,0083	4,8	171	55	0,78	56	4,6	275	2
0,0333	4,6	154	65	0,82	30	4,3	164	5
0,0833	4,5	197	62	0,86	22	4,2	110	1
0,3333	4,4	200	60	0,82	64	4,2	121	9
		Наповнюва	Ч — М	ікрочаст	тинки алюмі	нію, а	0 = 1%	
0,0083	4,6	150	98	0,41	35	1,2	176	7
0,0333	4,6	177	69	0,85	39	1,3	186	5
0,0833	4,5	315	93	0,88	26	1,1	341	4
0,3333	4,4	350	118	0,79	42	1,2	520	5

Дещо інша картина спостерігається для полімерних мікрокомпозитів, наповнених частками алюмінію. В цьому випадку при  $\omega = 0,2\%$  механізм кристалізації залишається таким же, як і в полімерній матриці. При  $\omega = 1,0\%$  відбувається трансформація даного механізму в одновимірний ( $n \approx 1$ ), при

якому має місце утворення вуглецевих голчастих кристалічних структур. Подальше підвищення ω не призводить до зміни зазначеного одновимірного механізму.



Рис.3.6. Залежність відносної об'ємної частки кристалічної фази  $\dot{\alpha}$  ( $\tau$ ) від зведеного часу  $\tau$  для полімерного композиту, наповненого мікрочастинками алюмінію (а) та вуглецевими нанотрубками (б) при  $\omega = 4\%$  и  $V_t = 0,0166$  К/с; 1 – результати експерименту; 2, 3 – дані, які відповідають рівнянням (2.98) і (2.99).

## 3.2. Вплив типу полімерної матриці на теплофізичні властивості та структуроутворення полімерних композиційних матеріалів

До актуальних питань даної проблематики, що вимагає подальших досліджень, відносяться, зокрема, завдання визначення теплофізичних властивостей нанокомпозитів [25-30], аналізу механізмів їх структуроутворення та ін. [31-36]. Окремим моментам, що стосуються даної тематики, присвячений ряд робіт (див., наприклад, [7-11, 36, 37]). Однак вони не охоплюють повною мірою як широке коло наявних нанокомпозитів, так і питання порівняльного аналізу їх основних характеристик.

В даному підрозділі 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 ю наповнювачів від 0,2 до 10%.

3.2.1. Експериментальні залежності коефіцієнтів теплопровідності матеріалів від масової частки наповнювача

На рис. 3.7, 3.8 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. 3.8, 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 λ при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію, а для матриць з ПЕ і ПММА, навпаки – мікрочастинками міді.

Як показали результати досліджень, наприклад, для композиційних матеріалів на основі поліетилену та полікарбонату, наповнених вуглецевими нанотрубками, перший поріг перколяції відрізняється незначно (див. рис.3.7а, криві 1 і 3).



Рис. 3.7. Залежність коефіцієнта теплопровідності λ полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом I, від масової частки ω наповнювача при використанні як полімерних матриць поліетилену (1), поліпропілену (2), полікарбонату (3) і поліметилметакрилату (4) для різних типів наповнювача: а) ВНТ; б) мікрочастинки міді; в) мікрочастинки алюмінію.



від 3.8. Рис. Залежність масової частки наповнювача коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів. отриманих за методом I, 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.

Він складає 0,55% і 0,30 % при використанні в якості полімерної матриці поліетилену та полікарбонату відповідно. Що стосується другого порогу перколяції, то відмінності для ситуацій, що зіставляються, є досить помітними.

А саме, цей поріг є значно вищим для композиту на основі полікарбонату і дорівнює 4,60%. Для композиту на основі поліетилену він становить лише 3,50%.

Згідно з отриманими даними (рис. 3.7, а) співвідношення значень  $\lambda$  для композитів на основі поліетилену і полікарбонату в значній мірі пов'язано з величинами порогів перколяції для цих композитів. Дійсно, коефіцієнт теплопровідності для композиту на основі поліетилену виявляється помітно вище, ніж для композиту на основі полікарбонату при величинах масової частки наповнювача 2,3 < $\infty$  <5,2%. Це в значній мірі зумовлено тим, що при використанні як полімерної матриці поліетилену перколяційна сітка в композиті формується при істотно меншій масовій частці наповнювача, ніж при використанні полікарбонату, що і визначає більш різке зростання  $\lambda$  поблизу даного порогу для композиту на основі поліетилену. Однак при  $\omega > 5,2\%$  більші значення  $\lambda$  відповідають композиту на основі полікарбонату. Дана обставина, мабуть, пов'язана з відносно високим в цьому випадку другим порогом перколяції, що і викликає різке зростання  $\lambda$  в області зміни  $\omega > 4,0\%$ .

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. 3.7).

Згідно з даними, наведеними на рис. 3.7, концентраційні залежності коефіцієнтів теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів характеризуються наявністю ефектів різкої зміни λ при певних значеннях масової частки наповнювача. Виявлені в експерименті два стрибки на кривій

 $\lambda = f(\omega)$  пояснюються 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 табл. 3.7 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 3.7.

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

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

3.2.2. Залежність питомої теплоємності полімерних композитів від температури

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 3.9). Одержані (див., наприклад, рис. результати експериментальних досліджень свідчать також, що температура плавлення для всіх розглянутих



Рис. 3.9. 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 ω = 10%, та для ненаповненої полімерної матриці (4).

композитів практично не відрізняється від цих температур для відповідних ненаповнених матриць.

3.2.3. Теплота кристалізації при різній швидкості охолодження композитів

Визначення питомої теплоти кристалізації  $q_{\kappa p}$  досліджуваних композиційних матеріалів базувалося на використанні експериментально одержаних екзотерм кристалізації при охолодженні композитів з розплаву із заданою постійною швидкістю  $V_t$  (див. (2.100)).

Виконані дослідження показали, що теплота кристалізації полімерних композитів зменшується зі зростанням масової частки наповнювача та швидкості їх охолодження. При цьому відмінності в значеннях  $q_{\kappa p}$  для відповідної ненаповненої композиту і матриці € 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 найменшими для міді (див. табл. 3.8).

Для прикладу розглянемо порівняльний аналіз теплофізичних властивостей і механізмів структуроутворення полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ), при використанні в якості полімерних матриць частково кристалічних полімерів з відносно високим (ПЕ) і низьким (ПК) ступенем кристалічності.

Виконані дослідження показали, що теплота кристалізації композитів зменшується зі зростанням масової частки наповнювача при використанні в якості полімерної матриці як поліетилену, так і полікарбонату.

### Таблиця 3.8.

Значення теплоти кристалізації  $q_{\kappa p}$  (Дж/кг) для полімерних мікро- і нанокомпозиційних 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

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

При цьому композити на основі поліетилену є в цілому істотно більш чутливими до величини масової частки наповнювача в плані її впливу на теплоту кристалізації. Наприклад, при швидкості охолодження  $V_t = 0,0166$  К/с (1 К/хв) і  $\omega = 4,0\%$  значення  $q_{\kappa p}$  для композиту на основі поліетилену перевищують  $q_{\kappa p}$  для чистого поліетилену в 1,9 раза, а для таких же умов при використанні полікарбонату – лише в 1,3 раза. З отриманих даних також випливає, що величина  $q_{\kappa p}$  для розглянутих композитів суттєво зменшується зі зростанням швидкості їх охолодження. Як видно з табл. 3.7, для  $\omega = 4,0\%$  з підвищенням швидкості  $V_t$  від 0,0166 К/с (1 К/хв) до 0,166 К/с (10 К/хв) значення  $q_{\kappa p}$  знижується від 972 Дж/кг до 77 Дж/кг при використанні як полімерної матриці поліетилену, тобто приблизно в 12,6 рази, і від 448 Дж/кг до 41 Дж/кг – у випадку матриці з полікарбонату, тобто в 10,9 рази. 3.2.4. Механізми структуроутворення на стадії нуклеації та кристалізації в усьому об'ємі композиту

В роботі для полімерних композиційних матеріалів, що розглядаються, виконано дослідження закономірностей їх структуроутворення. Теоретичне визначення параметрів структуроутворення базувалося отриманих на кінетики кристалізації композиційних експериментальних даних щодо На початковій стадії кристалізації – стадії матеріалів. нуклеації, за результатами розв'язку рівняння нуклеації (3.2) 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 (для прикладу дивись таблицю 3.5, 3.9).

Стосовно другої стадії кристалізації (кристалізації в усьому об'ємі композиту), то тут експериментальні екзотерми 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 наповнювача. Відповідно частинки результати експериментів щодо кінетики кристалізації аналізувались згідно з рівняннями Колмогорова – Аврамі (3.3) та його модифікованої версії (3.4). Одержані дані (табл. 3.10) 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 ю. Для композитів на основі ПП і ПК кристалізація на флуктуаціях густини полімеру відбувається за механізмом напруженої матриці.

## Таблиця 3.9.

Параметри структуроутворення на початковій стадії кристалізації полімерних композитів на основі поліпропілену та поліетилену при різному вмісті наповнювачів  $\omega$ .

ω, %	<i>a</i> <sub>1</sub> , K	$K_1, 1/c$	$R_{I}$	$a_2, 10^{-6} \text{ K}$	$K_2, 1/c$	$R_2$						
			Поліпро	опілен								
	Н	[аповнюв	ач – вугл	ицеві нанотр	убки							
0	0,175	0,0110	0,8842	3,61	2,13	0,9995						
0,2	0,189	0,0047	0,8771	3,93	1,47	0,9979						
0,3	0,195	0,0038	0,8092	4,00	1,37	0,9995						
4	0,205	0,0014	0,7984	4,14	1,01	0,9986						
	На	повнювач	і — мікроч	настинки алк	омінію							
0	0,175 0,0110 0,8842 3,61 2,13 0,9995											
0,2	0,183	0,0095	0,8789	3,98	1,58	0,9951						
1	0,197	0,0071	0,8692	4,04	1,39	0,9911						
4	0,208	0,0034	0,8779	4,09	1,09	0,9923						
		I	Поліет	илен								
	Η	[аповнюв	ач – вугл	ицеві нанотр	убки							
0	0,149	0,0590	0,790	2,621	0,114	0,943						
0,2	0,156	0,0485	0,7850	2,694	0,103	0,934						
0,3	0,176	0,0395	0,7795	2,721	0,097	0,949						
4	0,238	0,0120	0,7450	4,384	0,046	0,971						
	На	повнювач	ı — мікроч	астинки алк	омінію							
0	0,149	0,149 0,0590 0,790 2,621 0,114 0,943										
0,2	0,158	0,0501	0,8083	2,945	0,109	0,981						
1	0,172	0,0387	0,8992	3,315	0,084	0,988						
4	0,201	0,0231	0,8844	3,891	0,059	0,949						

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.

Як приклад розглянемо композиційні матеріали на основі поліетилену та полікарбонату, наповнені вуглецевими нанотрубками. Як видно з табл. 3.10, для поліетилену значення псевдопараметра форми  $n \approx 3$ , а для полікарбонату  $n \approx 4$ . Це означає, що в першому випадку кристалізація відбувається за об'ємним механізмом, а в другому - за механізмом напруженої матриці.

Що ж стосується другого механізму кристалізації, коли роль її центрів виконують частинки ВНТ, то для композитів на основі полікарбонату при всіх значеннях  $\omega$  псевдопараметр форми n  $\approx$  2, тобто механізм кристалізації є площинним. Для композитів на основі поліетилену даний механізм залежить від масової частки наповнювача. При порівняно невеликих значеннях  $\omega$  псевдопараметр форми n  $\approx$  3, а при збільшенні  $\omega$  зменшується до n  $\approx$  2. Таким чином, в цьому випадку другий механізм кристалізації трансформується з ростом  $\omega$  від об'ємного до площинного.

Важливо також зазначити, що згідно з отриманими даними частка першого з механізмів, які розглядаються, кристалізації виявляється домінуючою як для композитів на основі поліетилену, так і полікарбонату (див. значення *f* в табл. 3.6).

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.

## Таблиця 3.10.

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  $V_t$ 

$V_t$ ,								Ma	атри	ця Г	IE							
К/хв							Γ	Ha	повн	нюва	ачі							
			BF	ΗT			Мідь					Алюміній						
			<u> </u>				ω, %					-						
	0	,2	1	,0	4	<b>,0</b>	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	<b>,0</b>	4	,0
0	n'	n''	n'	n''	n'	<i>n</i> ″	n'	n''	n'	n''	n'	n''	n'	n''	n'	n''	<i>n'</i>	n''
0,5	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
2	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
5	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
20	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
			I				M	атри	иця I	ПП								
	Наповнювачі																	
	BHT								M	ідь				A	лю	M1H1	й	
						Δ	•	0	, % 1	Λ	1	Λ	0		1	Δ	4	Δ
	U 10'	<u>,</u> 2	<u> </u>	<b>,U</b>	4	<b>,U</b>	<u>U</u>	, <u></u>	1 '	<b>,U</b> , <i>n''</i>	- <b>4</b>	<b>,U</b> , <i>n''</i>	U 19'	, <u>,</u> ,,''	<u>1</u>	,U		,U _,''
A =	<i>n</i> 7.0	n A c	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i> 7.1	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i> 7.0	n	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	n	<i>n</i>	11	<i>n</i>	<i>n</i>
0,5	3,0	4,0	J,I	3,3	Э,1	3,2	D,1	4,3	Э,0	4,0	Э,1	4,4	4,9	4,0	4,ð	4,1	Э,1	4,0
2	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
5	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
20	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
							Μ	атр	иця	ПК								
							На	апон	внюі	зачі								
			BF	ΗT					M	ідь				A	лю	міні	й	
			1	0	4	0	•	0	, %	0	4	0	0		1	0	4	0
	<b>U</b> <i>n'</i>	<u>,2</u> ""	1 "	<b>,U</b>	4 	<b>,0</b>	<u> </u>	, <u>/</u> ""	1 n'	, <b>U</b> ""	4 n'	<b>,U</b> <i>n''</i>		<u>,2</u>	<u> </u>	<b>,U</b>	<b>4</b>	, <b>U</b> ''
0.5	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	n	n	<i>n</i>	n	n	n	<i>n</i>	n A T	<i>n</i>	<i>n</i>	n	n	n	n	<i>n</i>
0,5	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
2	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
5	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
20	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

Так, для ПП, наповненого ВНТ, при  $\omega = 0,2\%$  реалізується механізм напруженої матриці, при  $\omega = 1,0\% - об'ємний (трьохвимірний) механізм, який зберігається при подальшому збільшенні <math>\omega$ . Для ПК, наповненого ВНТ, зі збільшенням  $\omega$  даний механізм трансформується від механізму напруженої матриці до площинного (двохвимірного), а при його наповненні мікрочастинками алюмінію – від того ж механізму напруженої матриці до стрижневого (одновимірного).

#### 3.3. Висновки за розділом

- 1. Виконано комплекс експериментальних досліджень з розробки полімерних мікроi нанокомпозитів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату та поліметилметакрилату, наповнених вуглецевими нанотрубками чи мікрочастинками алюмінію або міді. Показана перспективність застосування даних композитів ЛЛЯ теплообмінних виготовлення поверхонь різного призначення, орієнтованих на передачу теплоти низького потенціалу і експлуатацію в агресивних середовищах. Відзначається, що пропоновані композити, маючи близькі теплопровідні властивості до традиційних аналогів корозійностійких сталі, видів перевершують ïχ 3a такими характеристиками, як ресурс відповідного обладнання, масогабаритні показники та ін.
- Отримано експериментальні залежності коефіцієнта теплопровідності λ досліджуваних композитів від масової частки ω наповнювача (0,2 ≤ ω ≤10 %). Виявлено ефект різкої зміни коефіцієнта теплопровідності матеріалів при певних критичних значеннях вмісту наповнювача. Дана інтерпретація цього ефекту на основі теорії перколяції. При цьому стрибок λ, що відповідає відносно низькій частці наповнювача, пояснюється утворенням безперервного перколяційного кластера з частинок наповнювача, стрибок, що відповідає його більшій частці, формуванням перколяційної сітки таких частинок. Встановлено можливість отримання мікро- і нанокомпозитів з відносно високими теплоізоляційними властивостями при порівняно невеликому вмісті наповнювачів (до 10%).

- 3. Для розроблених полімерних композитів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату та поліметилметакрилату досліджені закономірності зміни їх питомої теплоємності від температури. Показано, що з ростом вмісту наповнювачів спостерігається деяке зниження величини теплоємності в усьому розглянутому діапазоні температур. Встановлено також, ЩО температура плавлення композитів несуттєво залежить від вмісту наповнювачів. Виконано дослідження по визначенню температурної залежності густини розроблюваних полімерних композитів. Встановлено факт незначного підвищення їх густини зі збільшенням частки наповнювачів.
- 4. Виконано експериментально-теоретичні дослідження по встановленню механізмів структуроутворення при кристалізації 3 розплаву композитів на основі частково кристалічних полімерів поліетилену, поліпропілену полікарбонату, наповнених вуглецевими та нанотрубками або мікрочастинками алюмінію чи міді. Дослідження проведено при зміні масової частки наповнювача о від 0,2% до 4% і варіюванні швидкості охолодження V<sub>t</sub> композита із розплаву від 0,5 до 20 К/хв.
- 5. Експериментально отримано екзотерми кристалізації для розглянутих полімерних мікро- і нанокомпозитів. Виявлено ефекти впливу швидкості охолодження композиту з розплаву V<sub>t</sub> і частки наповнювача ω на різні характеристики процесу кристалізації. Зокрема показано, що з ростом  $V_t$  відбувається зниження максимуму теплового потоку  $Q_{max}$ , що відводиться від композиту, і зменшення температур початку  $T_N$  й кінця Тк кристалізації при помітному підвищенні інтервалу температур кристалізації  $\Delta T$ . факт Встановлено також трансформації унімодального піку на екзотермі кристалізації в бімодальний при підвищенні масової частки наповнювача  $\omega$ .
- 6. З використанням результатів експериментальних досліджень відповідно до рівняння нуклеації встановлені закономірності
структуроутворення досліджуваних композитів на початковій стадії їх кристалізації - стадії нуклеації. Показано наявність на даній стадії двох механізмів кристалізації - площинного і об'ємного при деякому переважанні останнього.

- 7. З метою виявлення особливостей структуроутворення на другій стадії кристалізації полімерних композитів (кристалізація в об'ємі композиту в цілому) виконано аналіз отриманих результатів експериментальних досліджень в рамках стандартного і модифікованого рівнянь Колмогорова - Аврамі. Встановлено, що на даній стадії кристалізація відбувається за двома механізмами, перший з яких пов'язаний з кристалізацією власне полімерної матриці (на флуктуаціях густини полімеру), другий - з кристалізацією, центрами якої служать частинки наповнювача. Показано, наприклад, для полікарбонату, що другий із 3i механізмів збільшенням вмісту зазначених наповнювача трансформується від механізму напруженої матриці наступним чином: вуглецевими нанотрубками, композитів, наповнених ДЛЯ ДО двовимірного поверхневого механізму, а для композитів, наповнених частками алюмінію, - до одновимірного механізму утворення голчастих структур.
- 8. Встановлено, що для композитів на основі поліетилену обидва вказані механізми є об'ємними (n ≈ 3) для всіх наповнювачів в усьому розглянутому діапазоні зміни ω. Для композитів на основі ПП і ПК кристалізація на флуктуаціях густини полімеру відбувається за механізмом напруженої матриці.
- 9. Механізм кристалізації на частинках наповнювачів суттєво залежить від їх масової частки ω для композитів на основі ПП, наповнених ВНТ, та для композитів на основі ПК, наповнених ВНТ або мікрочастинками алюмінію. Так, для ПП, наповненого ВНТ, при ω = 0,2% реалізується механізм напруженої матриці, при ω = 1,0% – об'ємний (трьохвимірний) механізм, який зберігається при подальшому

збільшенні ω. Для ПК, наповненого ВНТ, зі збільшенням ω даний механізм трансформується від механізму напруженої матриці до площинного (двохвимірного), а при його наповненні мікрочастинками алюмінію – від того ж механізму напруженої матриці до стрижневого (одновимірного).

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36. P. 914-944.
- Wei Cui, Feipeng Du, Jinchao Zhao, Wei Zhang, Yingkui Yang, Xiaolin Xie, Yiu-Wing M. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes. Carbon. 2011. Vol. 49. P. 495-500.
- Julia A. King. Michael D. Via, Jeffrey A. Caspary, Mary M. Jubinski, Ibrahim Miskioglu, Owen P. Mills, Gregg R. B. Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties of Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 118. P. 2512-2520.
- Julia A. King, Michael D. Via, Michelle E. King, Ibrahim Miskioglu, Gregg R. B. Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties: Comparison of Carbon Black/Polycarbonate and Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 121. P. 2273-2281.
- Su Yong Kwon, Il Min Kwon, Yong-Gyoo Kim, Sanghyun Lee, Young-Soo S. A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena. Carbon. 2013. Vol. 55. P. 285-290.
- Sheng Shen, Asegun Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng and Gang Ch. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. Nature nanotechnology. 2010. Vol. 5. P. 251-255.
- Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas G. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. P. 357-401.
- 8. S. Ramirez, K. Chan, R. Hernandez, E. Recinos, E. Hernandez, R. Salgado, A.G. Khitun, J.E. Garay, A.A. Balandin. Thermal and magnetic properties of

nanostructured densified ferrimagnetic composites with graphene - graphite fillers. Materials and Design. 2017. Vol. 118. P. 75-80.

- S. Colonna, M.M. Bernal, G. Gavoci, J. Gomez, C. Novara, G. Saracco, A. Fina. Effect of processing conditions on the thermal and electrical conductivity of poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared via ring-opening polymerization. Materials and Design. 2017. Vol. 119. P. 124-132.
- 10. Joonmyung Ch., Hyunseong Shin, Seunghwa Yang, Maenghyo Cho. The influence of nanoparticle size on the mechanical properties of polymer nanocomposites and the associated interphase region: A multiscale approach. Composite Structures. 2015. Vol.119. P. 365–376.
- 11. Gun-Ho Kim, Dongwook Lee, Apoorv Shanker, Lei Shao, Min Sang Kwon, David Gidley, Jinsang Kim and Kevin P. Pipe. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions. Nature materials. 2014. P. 1-6.
- Малежик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического разложения. Журнал прикладной химии. 2005. Т.78. С. 938-943.
- Лемеш Н.В., Лысенков Э.А., Гомза Ю.П. и др. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах ник еля. Украинский химический журнал. 2010. Т. 76, №5. С. 29-36.
- 14. Giovanni A. L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids. Int. J. Thermophys. 2008. Vol. 29. P. 664-677.
- Zallen R. Physics of Non-crystal Solid. Beijing: Peking University Press, 1988.
   232 p.
- Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis, 1994. 318 p.

- J. Hernandez-Montelongo, N. Naveas, S. Degoutin, N. Tabary, F. Chai, V. Spampinato, G. Ceccone, F. Rossi, V. Torres-Costa, M. Manso-S. Porous silicon-cyclodextrin based polymer composites for drug delivery applications. Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 110. P. 238-252.
- D. Diaz-Bleis, C. Vales-Pinzón, Y. Freile-Pelegrín, J.J. Alvarado-Gil. Thermal characterization of magnetically aligned carbonyl iron/agar composites. Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 99. P. 84-90.
- Samanvaya Srivastava, Jennifer L. Schaefer, Zichao Yang, Zhengyuan Tu and Lynden A. Archer. Polymer–Particle Composites: Phase Stability and Applications in Electrochemical Energy Storage. Advansed Material. 2014. Vol. 26. P. 201-234.
- 20. Kingshuk Dutta, Piyush Kumar, Suparna Das and Patit P. K. Utilization of Conducting Polymers in Fabricating Polymer Electrolyte Membranes for Application in Direct Methanol Fuel Cells. Polymer Reviews. 2014. Vol. 54. P. 1-32.
- 21. Parvathalu K., Yanial C., Robert J., Georgi Y. G., Peggy C. and Germano S. I. Studies of Electrical and Thermal Conductivities of Sheared Multi-Walled Carbon Nanotube with Isotactic Polypropylene Polymer Composites. Nanomaterials and Nanotechnology. 2015. Vol. 5. P. 1-7.
- 22. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
- 23. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.2: Зарождение, рост и отжиг кристал лов. М.: Мир. 1979. 574 с.
- 24. 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. 12-19.
- Wei C., Feipeng Du, Jinchao Zh., Wei Zh., Yingkui Ya., Xiaolin X., Yiu-Wing M. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes Carbon. Vol. 49. 2011. P. 495-500. ISSN: 0008-6223.

- 26. Julia A. K., Michael D. V., Jeffrey A. C., Mary M. Ju., Ibrahim M., Owen P. M., Gregg R. B. Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties of Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 118. 2010. P. 2512-2520. ISSN: 0021-8995.
- Sheng Sh., Asegun H., Jonathan T., Ruiting Zh. and Gang Ch. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. Nature nanotechnology. Vol. 5. 2010. P. 251-255. ISSN: 1748-3387.
- 28. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.1: Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1979. 624 с.
- Juan Gabriel Cevallos, Arthur E. Bergles, Avram Bar Cohen, Peter Rodgers, Satyandra K. Gupta. Polymer Heat Exchangers – History, Opportunities and Challenges. Heat Transfer Engineering. Vol. 33. 2012. P. 1075-1093. ISSN: 0145-7632.
- 30. Stella Jesumathy, M. Udayakumar, S. Suresh. Experimental study of enhanced heat transfer by addition of CuO nanoparticle. Heat Mass Transfer. Vol. 48. 2012.
  P. 965-978. ISSN: 0017-9310.
- 31. Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T Joen, A. Jacobi. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks. International Journal of Refrigeration. Vol. 38. 2012. P. 7–26. ISSN: 0140-7007.
- 32. Yuchun Q., Baoan Li, Shichang Wang. Experimental Investigation of a Novel Polymeric Heat Exchanger Using Modified Polypropylene Hollow Fibers. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 51. 2012. P. 882-890. ISSN: 0888-5885.
- 33. M.M. Elias, M. Miqdad, I.M. Mahbubul, R. Saidur, M. Kamalisarvestani, M.R. Sohel, Arif Hepbasli, N.A. Rahim, M.A. Amalina. Effect of nanoparticle shape on the heat transfer and thermodynamic performance of a shell and tube heat exchanger. International Communications in Heat and Mass Transfer. Vol. 44. 2013. P. 93-99. ISSN: 0735-1933.

- 34. Lebovka N. I., Lysenkov E. A., GoncharukA. I., Gomza Yu. P., Klepko V. V., Boiko Yu. P. Phase behavior, microstructure and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite. Journal of Composite Materials. Vol. 45, №. 24. 2011. P. 2555-2566. ISSN: 2166-479X.
- 35. Долинский А.А., Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Навродская Р.А. Зависимость структурообразования от метода получения микро- и нанокомпозитных полимерных материалов. Промышленная теплотехника. №3. 2015. С. 5-15. ISSN: 0204-3602.
- 36. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію. Журнал нано- та електронної фізики. Т. 7, № 3. 2015. С. 03022-1 – 03022-5. - ISSN: 2077-6772.
- 37. Junwei Gu, Chaobo Liang, Xiaomin Zhao, Bin Gan, Hua Qiu, Yonqiang Guo, Xutong Yang, Qiuyu Zhang, De-Yi Wang. Highly thermally conductive flameretardant epoxy nanocomposites with reduced ignitability and excellent electrical conductivities. Composites Science and Technology. 2017. Vol.139. P.83-89.

# РОЗДІЛ 4

# ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВИСОКО- ТА НИЗЬКОТЕПЛОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ У РОЗПЛАВІ

Розділ присвячено дослідженню теплофізичних характеристик і механізмів кристалізації полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів, отриманих із застосуванням методу, що базується на змішувані компонентів у розплаві полімеру (метод II). При цьому отримані результати розглядаються у порівнянні з даними для високотеплопровідних полімерних композитів при застосуванні методу, що заснований на змішуванні компонентів у сухому вигляді (метод I). Крім того певна увага приділяється дослідженням теплофізичних і механічних властивостей низькотеплопровідних полімерних нанокомпозиційних матеріалів, одержаних за методом, що базується на змішувані компонентів у розплаві полімерних властивостей низькотеплопровідних полімерних нанокомпозиційних матеріалів, одержаних за методом, що базується на змішувані компонентів у розплаві полімеру.

Представлено дані досліджень щодо аналізу можливостей застосування для прогнозування теплопровідних властивостей нанокомпозитів ряду методів теорії ефективного середовища і теорії перколяції.

# 4.1. Вплив методів отримання високотеплопровідних полімерних мікро- та нанокомпозитів на їх теплофізичні властивості

Все більш широке використання полімерних мікро- і нанокомпозитів пов'язано, як відомо, з їх покращеними властивостями в порівнянні з ненаповненими полімерами. Потреби подальшого розвитку даного напряму зумовлюють необхідність поглибленого вивчення впливу різних чинників на основні характеристики таких композитів. Згідно з результатами ряду досліджень [1 - 7], ці показники значно залежать від методів отримання

Дана композиційних матеріалів. обставина визначає актуальність порівняльного аналізу цих методів щодо встановлення закономірностей їх впливу на структуру і властивості композитів. Особливий інтерес представляє проведення відповідних досліджень для високотеплопровідних композитів, пов'язані перспективи застосування яких 3 виготовленням деталей теплоенергетичного обладнання, установок хімічної, харчової, переробної промисловості та ін.

В даному підрозділі представлено результати комплексу експериментально-теоретичних досліджень закономірностей впливу методів отримання високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомпозитів на їх теплофізичні характеристики.

При проведенні експериментів використовувалися два вище зазначених методи отримання полімерних композитів.

Що стосується другого із зазначених методів, то в рамках даного дослідження використовувалася одна з його модифікацій, в якій застосовуються так звані дискові екструдери, що характеризуються рядом відомих достоїнств в порівнянні з традиційними шнековими апаратами.

Розглянуті методи застосовувалися для отримання композитів на основі поліпропілену, наповнених ВНТ або частками алюмінію. При проведенні досліджень масова частка наповнювачів змінювалася від 0,3 до 10%. Опис методів виготовлення зазначених наповнювачів і їх характеристик дано в [8], а методики, що використовуються для визначення теплофізичних властивостей одержуваних композитів, наведені в [9,10].

# 4.1.1. Теплопровідні властивості матеріалів

Нижче представлено результати експериментальних досліджень залежності коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів від масової частки наповнювачів (ВНТ або мікрочастинок алюмінію) при використанні для отримання даних композитів методів, заснованих на змішуванні компонентів в сухому вигляді і в розплаві полімеру.

Згідно з наведеними на рис. 4.1 даними застосування другого із зазначених методів дозволяє отримувати полімерні композити з істотно більш високими, ніж у разі першого методу, теплопровідними властивостями.

Привертає увагу також той факт, що збільшення значень λ, пов'язане з використанням методу II, виявляється більш істотним для полімерного композиту, наповненого ВНТ, у порівнянні з мікрокомпозитом, наповненим алюмінієм. Так, відмінності значень λ для двох розглянутих методів при масовій частці наповнювачів 5,0% складають 28,4 Вт / (м·К) при використанні як наповнювача ВНТ, а при наповненні полімера мікрочастинками алюмінію - лише 14,7 Вт / (м·К).

Наприклад, як видно з рис. 4.1, розбіжності коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів, отриманих різними методами, істотно залежать від масової частки наповнювача ω. Для обох розглянутих композитів ці відхилення є незначними в діапазоні зміни ш від 0,3 до 2%. Зі збільшенням ш вони зростають, досягаючи максимального значення при масовій частці наповнювачів, що дорівнює 4%. При цьому коефіцієнти теплопровідності композитів, отриманих методом II, перевищують відповідні величини для композитів, отриманих на основі методу І, в разі наповнення полімеру ВНТ і алюмінієм в 4,0 і 4,2 рази відповідно. Далі з підвищенням масової частки наповнювачів від 4 до 10% спостерігається тенденція до зменшення розбіжностей в значеннях λ, що відповідають різним методам отримання композитів. Причому дана тенденція виявляється більш яскраво вираженою для Тут мікрокомпозитів, наповнених алюмінієм. зазначені розбіжності зменшуються від 17,6 Вт/(м·К) при  $\omega = 4\%$  до 4,1 Вт/(м·К) при  $\omega = 10\%$ .

Для композитів, наповнених ВНТ, це зменшення є не таким значним - від 31,2 Вт/(м·К) до 26,2 Вт/(м·К).



коефіцієнта теплопровідності Рис. 4.1. Залежність полімерних отриманих основі поліпропілену, композитів на 3 використанням методів змішування компонентів в сухому вигляді (1, 3) і в розплаві полімеру (2, 4) при наповненні полімерної матриці ВНТ (1, 2) та мікрочастинками алюмінію (3, 4): а), б) - лінійна і логарифмічна шкала по осі ординат відповідно.

Розглянемо коротко особливості впливу методів отримання композитів на ефекти різкої зміни величини їх коефіцієнтів теплопровідності при певних значеннях частки наповнювачів  $\omega$ . Як видно з рис. 4.1, б, на кривих  $\lambda = f(\omega)$  для композитів спостерігаються два стрибка коефіцієнта обох розглянутих відповідає теплопровідності. Перший 3 них утворенню 3 частинок наповнювачів перколяційних кластерів, що представляють собою своєрідні теплопровідні канали, другий - формуванню перколяційної сітки, яка є високотеплопровідним середовищем. Що стосується положення зазначених стрибків на кривих  $\lambda = f(\omega)$ , то воно, як випливає з наведених даних, змінюється в залежності від методу отримання композиту. При цьому відповідні даним стрибкам значення ω, так звані перколяційні пороги, для методу II зміщуються в область менших концентрацій наповнювача. Так, для обох розглянутих композитів перший перколяційні поріг дорівнює 0,85 і 0,45% (наповнювач – мікрочастики алюмінію) відповідно при отриманні даних композитів методами І і ІІ. Другий перколяційні поріг відповідає концентрації ВНТ, що дорівнює 2,8%, і частинок алюмінію - 3,4% для методу І. Даний поріг знижується при використанні методу II до 1,85 і до 2,85% при наповненні полімеру ВНТ і мікрочастинками алюмінію.

Описана картина впливу методів отримання полімерних композитів на їх теплопровідні властивості пов'язана з наступними обставинами. Як показали результати виконаних досліджень, застосування для отримання композитів методу II забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювача в полімерній матриці. Це в свою чергу обумовлює велику ефективність утворення з частинок наповнювача неперервних перколяційних кластерів і перколяційних сіток, відповідальних за підвищення коефіцієнта теплопровідності матеріалів.

Щодо встановленого факту більшої чутливості композиту, наповненого ВНТ, до методу його отримання, то його можна пояснити більш істотним впливом ступеня рівномірності розподілу наповнювача в обсязі полімеру на утворення зазначених перколяційних структур. Дійсно, з огляду на те, що довжина вуглецевої нанотрубки значно перевищує її діаметр, і до того ж сили електромагнітної взаємодії між трубками суттєво менші, ніж між мікрочастинками алюмінію, утворення перколяційних структур з ВНТ при підвищенні рівномірності їх розподілу в полімерній матриці відбувається більш ефективно в порівнянні з мікрочастинками алюмінію.

Щодо порівняльного аналізу ефективності досліджуваних методів стосовно високотеплопровідних композитів, то вони застосовувалися для отримання композиційних матеріалів на основі поліетилену, поліпропілену, полікарбонату і поліметилметакрилату при ïχ наповненні BHT або мікрочастинками алюмінію чи міді в діапазоні зміни масової частки від О 10 %. Одержані в роботі експериментальні наповнювача ДО 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 ш для всіх матеріалів більші значення λ відповідають композиційним матеріалам, отриманим на основі методу II. На рис. 4.2 для прикладу наведено дані для полікарбонату, наповненого ВНТ та мікрочастинками алюмінію, при застосуванні методів І і ІІ.

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. 4.3 ілюструє залежність від масової частки наповнювача величини Δλ, яка представляє собою різницю коефіцієнтів теплопровідності для матеріалів, отриманих вищевказаними методами II і I.

229



Залежність від масової частки Рис. 4.2. наповнювача коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів на основі полікарбонату, отриманих 3 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).

Як видно, величина Δλ суттєво залежить від масової частки наповнювача. Для розглянутих композитів вона є незначною при відносно низьких значеннях ω (менше 2%). Зі збільшенням ω значення Δλ 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 ω значення їх λ досягають максимуму і далі BHT відносно змінюються (поліетилен, наповнений незначно та мікрочастинками алюмінію, і полікарбонат, наповнений мікрочастинками міді), трьох розглянутих композитів (поліпропілену, наповненого a для 3 мікрочастинками алюмінію полікарбонату, наповненого BHT та або мікрочастинками алюмінію) зі зростанням ω величина Δλ після досягнення максимального значення досить різко зменшується.



Звертає на себе увагу також той факт, що для композитів на основі всіх

Рис. 4.3. Відмінності коефіцієнтів теплопровідності Δλ 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).

частково кристалічних полімерних матриць в області відносно високих значень ω 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 ω по мірі зменшення величини Δλ ранжуються таким чином: полімери наповнені

мікрочастинками міді, ВНТ і мікрочастинками алюмінію. Таке ж ранжування зберігається для полікарбонату в області значень ω від 2 до 7 %.

Встановлена тенденція щодо більшого впливу методу отримання композитів на теплопровідність полімерів, наповнених BHT. 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 Δλ ранжуються іншим чином, ніж композити на основі частково кристалічних полімерів. А саме, найбільшій величині Δλ відповідає поліметилметакрилат, наповнений ВНТ, меншій – мікрочастинками міді і найменшій – мікрочастинками алюмінію.

Таблиця 4.1

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

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

Результати 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 3.7 і 4.1, 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.

## 4.1.2. Температурні залежності питомої теплоємності

Перейдемо далі до розгляду результатів експериментальних досліджень по визначенню питомої теплоємності полімерних мікро- і нанокомпозитів, одержуваних різними методами.

Як видно з табл. 4.2 і 4.3, значення  $c_p$ , що відповідають різним методам, помітно відрізняються лише в області плавлення полімеру. При цьому величини  $c_p$  для композитів, отриманих методом II, є в зазначеній області нижчими для всіх значень  $\omega$ . Наведені дані свідчать також про те, що вплив методу отримання композиту на значення його питомої теплоємності істотніше проявляються при наповненні полімеру ВНТ.

#### Таблица 4.2.

Температурна залежність питомої теплоємності *c<sub>p</sub>* (кДж/(кг·К)) полімерного композиту на основі поліпропілену, наповненого ВНТ, при його отриманні з використанням методу І і методу ІІ для різних значень масової частки наповнювачів

Метод	Зміст		ТК									
отримання	наповнювача,		1, K									
композиту	%	300	360	420	425	430	435	440	442	445	450	
Ι	0,3	1,77	2,30	3,62	4,17	4,97	5,93	6,84	6,93	6,23	3,16	
	3	1,89	2,38	3,60	4,11	4,85	5,73	6,58	6,66	6,01	3,18	
	10	1,92	2,40	3,60	4,11	4,82	5,68	6,51	6,59	6,00	3,17	
II	0,3	1,75	2,26	3,56	4,09	4,88	5,81	6,71	6,80	6,16	3,11	
	3	1,88	2,28	3,29	3,71	4,33	5,05	5,75	5,82	5,32	2,93	
	10	1,91	2,28	3,23	3,63	4,21	4,90	5,56	5,62	5,16	2,90	

В цілому, стосовно питомої теплоємності  $c_p$  композитів на основі частково кристалічних полімерів (поліетилен, поліпропілен, полікарбонат) та аморфного полімеру (поліметилметакрилат), 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  $c_p$ .

# Таблиця 4.3.

Температурна залежність питомої теплоємності  $c_p$  (кДж/(кг·К)) полімерного композиту на основі поліпропілену, наповненого мікрочастинками алюмінію, при його отриманні з використанням методу І і методу II для різних значень масової частки наповнювачів

Метод	Содержание					Т,	К					
получения	наполнителя,											
композита	%	300	360	420	425	430	435	440	442	445	450	
Ι	0,3	1,76	2,29	3,62	4,18	4,98	5,94	6,87	6,96	6,30	3,15	
	3	1,78	2,31	3,64	4,19	4,99	5,94	6,86	6,94	6,29	3,17	
	10	1,80	2,32	3,63	4,17	4,97	5,91	6,82	6,91	6,27	3,17	
II	0,3	1,76	2,29	3,61	4,16	4,97	5,93	6,85	6,99	6,28	3,14	
	3	1,90	2,37	3,55	4,03	4,75	5,59	6,41	6,49	5,91	3,13	
	10	1,96	2,41	3,53	3,99	4,67	5,48	6,26	6,33	5,78	3,13	

На основі результатів досліджень температурної залежності теплоємності  $c_p$  виконано оцінку ступеня кристалічності полімера  $\chi$  в композиційних матеріалах, отриманих різними методами. Величина  $\chi$  визначалась з використанням цих даних за формулою [9].

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m} \cdot 100\% \cdot$$
(4.1)

Результати розрахунків ступеня кристалічності поліпропілену представлено на рис. 4.4. Як випливає з наведених даних, для розглянутих полімерних композитів ступінь кристалічності поліпропілену зменшується зі зростанням масової частки наповнювачів. Причому це зменшення є більш значним для композитів, отриманих методом II. Що ж стосується ступеня кристалічності поліпропілену, наповненого ВНТ і мікрочастинками алюмінію, то в усьому досліджуваному діапазоні зміни  $\omega$  вона є меншою при наповненні поліпропілену ВНТ для обох розглянутих методів отримання композитів.



Рис. 4.4. Залежність ступеня кристалічності поліпропілену від масової частки наповнювача в композитах, отриманих з використанням методу змішування компонентів в сухому вигляді (1, 3) і в розплаві полімеру (2, 4), при наповненні поліпропілену ВНТ (1, 2) і мікрочастинками алюмінію (3, 4).

Встановлені закономірності впливу методу отримання композитів на ступінь кристалічності полімерної матриці безпосередньо пов'язані з рівнем рівномірності розподілу наповнювача, який реалізується при використанні того чи іншого методу. Як вже зазначалося, більш високий рівень даної рівномірності має місце при використанні методу II.

В цих умовах спостерігається велика ефективність утворення перколяційних кластерів і сіток, які є стеричними перешкодами для формування в полімерній матриці кристалічних структур. Іншими словами,



Рис. 4.5. Температурна залежність густини поліпропілену (1) і композиційних матеріалів на його основі, отриманих з використанням методу змішування компонентів в сухому вигляді (2, 4) і в розплаві полімеру (3, 5), при наповненні поліпропілену ВНТ (4, 5) і частинками алюмінію (2, 3) для ω = 3%.

менший рівень кристалізації полімерної матриці для композитів, отриманих методом II, пояснюється утворенням з частинок наповнювача більш розгалужених перколяційних систем через більшу рівномірність розподілу даних частинок в об'ємі матриці. Саме зазначена велика розгалуженість й ускладнює процес кристалізації полімеру. На рис. 4.5 представлені результати експериментальних досліджень по визначенню температурної залежності

густини розглянутих полімерних композитів, отриманих різними методами, при фіксованій масовій частці наповнювача  $\omega = 3\%$ . Як видно, для обох досліджуваних методів у всьому діапазоні зміни температур густина композитів, наповнених ВНТ, виявляється вище відповідних значень густини полімеру частинками при наповненні алюмінію. При цьому, однак, співвідношення густини розглянутих наповнювачів є протилежним, а саме, густина ВНТ становить 2200 кг/м<sup>3</sup>, а алюмінію – 2700 кг / м<sup>3</sup>. Таким чином, велика густина композитів з ВНТ обумовлюється не рівнем густини наповнювача, а механізмами формування даних композиційних матеріалів. Дійсно, в розглянутих умовах в аморфних зонах полімерної матриці спостерігається ущільнення матеріалу в цілому. Причому таке ущільнення відбувається дещо інтенсивніше при наповненні полімеру ВНТ, оскільки ці сили в даному випадку виявляються більш значними через особливості форми трубок і їх велику питому площу поверхні (190 м<sup>2</sup>/ $\Gamma$ ).

Стосовно впливу на густину композитів методів їх отримання, то більшій густині відповідає метод II. Це пов'язано з описаною вище картиною збільшення рівня рівномірності розподілу наповнювачів в матриці і, як наслідок, з більшою розгалуженістю формування перколяційних структур при реалізації даного методу. Наявність таких структур визначає посилення електромагнітної взаємодії між наповнювачами і полімерною матрицею, що і призводить до ущільнення матеріалу.

Важливо також зазначити, що згідно з даними виконаних експериментальних досліджень відмінності густини композитів, отриманих різними методами, виявляються більш істотними для композитів, наповнених ВНТ.

Рис. 4.6 ілюструє залежність від масової частки наповнювача величини збільшення пористості композитів  $\Delta \Pi$ , яке обумовлено введенням наповнювача в полімерну матрицю ( $\Delta \Pi = \Pi - \Pi_{pm}$ ). Тут значення П визначалися відповідно до [10] за формулою



Рис. 4.6. Залежність від масової частки наповнювачів величини збільшення пористості ΔΠ полімерних композитів, отриманих з використанням методу змішування компонентів в сухому вигляді (2, 4) і в розплаві полімеру (1, 3), при наповненні композиту ВНТ (3, 4) і частинками алюмінію (1, 2).

$$\Pi = 1 - \frac{\rho - \left[\frac{\rho_f}{\rho_p}(1 - \omega)\right]\rho_p}{\left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_p(1 - \omega)}\right]\rho_f}.$$
(4.2)

Отримані дані свідчать про те, що пористість композитів зростає зі збільшенням частки наповнювача. При цьому вказане збільшення є більш значним для композитів, наповнених частками алюмінію, і до того ж проявляється в більшій мірі при реалізації першого з розглянутих методів отримання композиційних матеріалів - методу змішування компонентів в сухому вигляді.

#### 4.1.3. Питома теплота кристалізації

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  $q_{\rm kp}$  для методу І перевищують відповідні значення для методу ІІ. 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  $q_{\rm kp}$  для методів І і ІІ спостерігаються у разі полімерної матриці з полікарбонату (19-24%), дещо менші – матриці з поліпропілену (3-8%) і найменші – для матриці з поліетилену (2-6%) (табл. 3.8, 4.4.). Схожа картина має місце при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію.

#### Таблиця 4.4.

Значення теплоти кристалізації  $q_{\kappa p}$  (Дж/кг) для полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів на основі поліетилену, поліпропілену або полікарбонату, наповнених ВНТ, мікрочастинками алюмінію або міді при вмісті наповнювача  $\omega = 4\%$  та різних швидкостях  $V_t$  охолодження композитів виготовлених методом ІІ

V	Ца	100001	0110	Композити										
$V_t$ , $V_t$	пен	наповн	сна				Ha	повню	вач					
N/XB	N	латриц	Я	ВНТ Мідь						Алюміній				
Матриці														
	ПЕ	ПП	ПК	ПЕ	ПП	ПК	ПЕ	ПП	ПК	ПЕ	ПП	ПК		
1	1624	1073	529	944	927	361	1260	1003	453	1260	1006	457		
2	782	528	262	415	451	175	620	484	223	624	489	224		
5	306	209	104	156	171	65	241	192	87	242	195	88		
10	146	103	52	74	81	31	116	90	42	117	90	43		
20	73	51	24	37	39	9	56	45	21	56	45	21		

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  $q_{\rm kp}$  відповідає матрицям з поліетилену та полікарбонату (9-13%) і дещо нижчий — з поліпропілену (4-9%).

4.2. Порівняльний аналіз характеристик структуроутворення при різних методах отримання високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомпозитів

В роботі виконано порівняльний аналіз механізмів структуроутворення полімерних мікро- і нанокомпозитів, отриманих на основі методів І і ІІ. 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 ІІ переважання об'ємного механізму над площинними стає значно суттєвішім.

Щодо механізмів структуроутворення на стадії кристалізації в усьому об'ємі композиту, то тут також має місце певна схожість для методів І і ІІ 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 І і ІІ. Для поліпропілену, наповненого мікрочастинками алюмінію, даний механізм змінювався з

механізму напруженої матриці до об'ємного при застосуванні методів І і ІІ (табл. 3.10, 4.5).

Таким згідно результатами досліджень чином, 3 виконаних спостерігаються реалізації дві основні тенденції механізмів В полімерних композиційних матеріалів стадії структуроутворення на кристалізації в усьому їх об'ємі при застосуванні для їх отримання методів І і ІІ.

# Таблиця 4.5.

Параметри структуроутворення (n', n'') на стадії кристалізації в об'ємі полімерних композитів на основі поліетилену, поліпропілену та полікарбонату при різній частці  $\omega$  наповнювача (ВНТ, мікрочастинки міді або алюмінію) і різними швидкостями охолодження V<sub>t</sub>, які виготовлені методом II

$V_t$ ,								M	атри	ця П	E							
К/хв							-	Ha	повн	нюва	чі							
			BI	ΗT					M	ідь				1	Алю	ліній	[	
								ω,	, %									
	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	,0	4	,0
	<i>n'</i>	<i>n''</i>	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$
0,5	3,2	3,0	3,0	1,3	3,0	1,1	3,3	3,0	3,1	2,9	3,3	2,9	3,1	3,0	3,1	2,1	3,2	2,1
2	3,2	3,1	3,0	1,3	3,2	1,4	3,0	3,0	3,2	2,8	3,0	2,9	3,3	3,1	3,0	2,2	3,2	2,0
5	3,3	3,1	3,1	1,2	3,2	1,3	3,3	3,0	3,1	3,1	3,3	3,0	3,1	3,0	3,0	2,0	3,1	2,0
20	3,1	3,0	3,1	1,2	3,1	1,2	3,0	2,9	3,2	3,2	3,0	3,1	3,0	2,9	3,2	2,1	3,2	1,9
	Матриця ПП																	
	Наповнювачі																	
	ВНТ Мідь Алюміній																	
	ω, %																	
	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	,0	4,0	
	n'	<i>n''</i>	<i>n'</i>	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	<i>n'</i>	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	<i>n''</i>	n'	$n^{\prime\prime}$	n'	<i>n''</i>
0,5	5,0	4,7	5,1	2,7	5,0	2,6	5,0	4,6	5,1	4,5	5,2	4,6	5,0	4,8	5,0	3,2	5,1	3,0
2	5,0	4,7	4,9	2,7	5,0	2,7	5,2	4,7	5,3	4,5	5,1	4,5	4,9	4,8	4,8	3,3	5,1	3,0
5	4,9	4,5	4,9	2,6	4,8	2,7	5,0	4,6	5,1	4,3	5,0	4,6	4,9	4,6	4,9	3,4	5,2	3,3
20	4,8	4,4	4,8	2,8	4,8	2,8	5,1	4,5	5,2	4,6	4,9	4,3	4,8	4,7	4,8	3,2	4,8	3,2
							N	Латр	иця ]	ПК								
							H	[апон	внюв	ачі								
			Bł	ΗT					M	ідь				1	Алю	ліній	[	
			1				0,2 1.0			4,0		0,2		1,0		4,0		
	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	,0	4	,0	0	,2	1	,0	4	,0
	0 n'	<b>,2</b>	<b>1</b> <i>n'</i>	<b>,0</b> <i>n''</i>	4 n'	<b>,0</b> <i>n''</i>	<b>0</b> <i>n'</i>	,2 <i>n</i> ''	1 n'	, <b>0</b> <i>n</i> ″	4 n'	<b>,0</b> <i>n''</i>	0 n'	<b>,2</b> <i>n''</i>	1 n'	<b>,0</b> <i>n''</i>	<b>4</b> <i>n</i> '	, <b>0</b> <i>n''</i>
0,5	0 <i>n'</i> 4,9	<b>,2</b> <i>n''</i> 4,4	1 <i>n'</i> 4,6	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,7	4 <i>n'</i> 4,3	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,8	0 <i>n'</i> 4,5	<b>,2</b> <i>n''</i> 4,0	1 <i>n'</i> 4,6	<b>,0</b> <i>n''</i> 4,0	4 <i>n'</i> 4,6	<b>,0</b> <i>n''</i> 3,8	0 <i>n'</i> 4,8	<b>),2</b> <i>n''</i> 4,7	1 <i>n'</i> 4,7	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,3	4 n' 4,6	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,4
0,5 2	0 <u>n'</u> 4,9 4,7	<b>,2</b> <i>n''</i> 4,4 4,2	1 <i>n'</i> 4,6 4,3	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,7 1,6	4 n' 4,3 4,3	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,8 1,7	0 <i>n'</i> 4,5 4,5	<b>,2</b> <i>n''</i> 4,0 4,1	1 <i>n'</i> 4,6 4,7	<b>,0</b> <i>n''</i> 4,0 4,0	4 n' 4,6 4,8	<b>,0</b> <i>n''</i> 3,8 3,8	0 <i>n'</i> 4,8 4,8	<b>9,2</b> <u>n''</u> 4,7 4,6	1 <i>n'</i> 4,7 4,7	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,3 1,3	4,6 4,6	<b>,0</b> <u>n''</u> <u>1,4</u> <u>1,3</u>
0,5 2 5	0 <i>n'</i> 4,9 4,7 4,4	<b>,2</b> <i>n''</i> 4,4 4,2 4,2	1 <i>n'</i> 4,6 4,3 4,2	<b>,0</b> <i>n</i> " 1,7 1,6 1,8	4 <i>n'</i> 4,3 4,3 4,1	<b>n</b> " 1,8 1,7 1,7	0 <i>n'</i> 4,5 4,5 4,6	<b>,2</b> <i>n''</i> 4,0 4,1 4,0	1 <i>n'</i> 4,6 4,7 4,4	<b>,0</b> <i>n''</i> 4,0 4,0 3,9	4 n' 4,6 4,8 4,7	<b>,0</b> <i>n''</i> 3,8 3,8 3,9	0 <i>n'</i> 4,8 4,8 4,6	<b>n</b> " 4,7 4,6 4,5	1 <i>n'</i> 4,7 4,7 4,5	<b>,0</b> <i>n</i> " 1,3 1,3 1,2	4,6 4,6 4,5	<b>,0</b> <i>n''</i> 1,4 1,3 1,3

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.

4.3. Теплові та механічні властивості низькотеплопровідних нанокомпозиційних матеріалів

Серед перспективних сфер застосування полімерних нанокомпозиційних матеріалів особливо виділяється використання їх низькотеплопровідних модифікацій для створення трубопроводів різних систем, захисної теплоізоляції енергетичного обладнання і т.д. [11-15].

У ряді практично важливих ситуацій до низькотеплопровідних композиційних матеріалів для елементів енергетичних систем поряд з вимогами щодо їх теплофізичних характеристик пред'являються також вимоги до механічних властивостей. Останнє пов'язано з необхідністю забезпечення конструкційної міцності даних елементів. Зважаючи на це, актуальною є задача розробки низькотеплопровідних полімерних нанокомпозитів з поліпшеними механічними властивостями для виготовлення деталей енергетичних систем і дослідження їх теплофізичних, структурних і механічних характеристик.

Що стосується досліджень теплофізичних властивостей одержуваних композиційних матеріалів, то тут становить інтерес розгляд різних теоретичних методів їх прогнозування в широкому діапазоні зміни складових компонентів. Так, при визначенні коефіцієнтів теплопровідності нанокомпозитів можливе використання цілого ряду методів з класу методів теорії ефективного середовища і теорії перколяції [16-20]. Це обумовлює актуальність вибору з існуючих методів тих з них, які дають найбільш адекватний опис поведінки теплопровідних властивостей полімерних композитів.

Данне дослідження присвячене вивченню теплофізичних властивостей, структурних характеристик і модуля Юнга низькотеплопровідних полімерних нанокомпозитів на основі поліетилену і поліпропілену, які орієнтовані на виготовлення трубопроводів різного призначення (повітро-, водо-, масло-, паливопроводів та ін.). У методичному плані в задачу дослідження входило проведення порівняльного аналізу теоретичних моделей теплопровідності.

В ході досліджень використовувався поліетилен високого тиску і низької густини. Як наповнювачі застосовувалися ВНТ і наночастинки пірогенного аеросилу SiO<sub>2</sub>. Опис основних характеристик використовуваних ВНТ дано в [8]. Наночастинки аеросилу (оксиду кремнію) (Aerosil 1380, Degussa Co, Німеччина) мали діаметр 40 нм. Масова частка наповнювачів в полімерних нанокомпозитах змінювалася від 0,1 до 3%.

В якості методу отримання нанокомпозитів застосовувався метод, який базується на змішуванні компонентів в розплаві полімеру з використанням екструдера при подальшому наданні композиту необхідної форми способом гарячого пресування [21]. Експериментальні методики визначення теплофізичних властивостей розроблюваних композитів наведено в [8]. Для визначення модуля Юнга використовувався метод деформаційної калориметрії.

Теоретичний опис концентраційної поведінки коефіцієнтів теплопровідності розглянутих полімерних нанокомпозитів ґрунтувався на використанні двох класів моделей теплопровідності. Першому з них відповідали моделі теорії ефективного середовища, другому - моделі теорії перколяції.

В роботі розгляду підлягали дві моделі теорії ефективного середовища модель Максвелла та модифікована модель Бруггемана [16-18]. Згідно з моделлю Максвелла, ефективна теплопровідність  $\lambda_{e\phi}$  двокомпонентної системи може бути визначена за залежністю (2.77).

Дана модель базується на уявленні про хаотичне впровадження в ізотропне середовище сферичних частинок, розташованих на досить великій відстані одна від одної так, що їх взаємодією можна знехтувати.

Модифікована модель Бруггемана відноситься до пізніших розробок [17]. В ній приймається до уваги цілий ряд факторів, таких як компактна упаковка і взаємодія між частинками, форма частинок, їх дисперсність, міжфазний термічний опір та ін. Відповідно до даної моделі вираз для знаходження ефективної теплопровідності гетерогенної системи (див. рівняння (2.80)).

Наведені моделі, як і інші моделі теорії ефективного середовища, грунтуються на положенні про «парціальні» вклади матриці і наповнювача. У них не враховуються процеси агрегації частинок наповнювача, в результаті теплопровідні утворюються канали, ЩО ЗУМОВЛЮЮТЬ ефекти яких стрибкоподібного підвищення теплопровідності композиту. У моделях теорії ефективного середовища не приймаються також до уваги такі явища, як зміна теплофізичних властивостей полімера кордоні «полімер-частка», на розпушення полімерів з утворенням пор і ін. [18].

Зазначених недоліків не мають моделі теорії перколяції. Згідно перколяційній моделі Кіркпатріка ефективна теплопровідність полімерного композиту може бути представлена залежністю (2.87) [19].

Відповідно до перколяційної моделі МакЛахлана вираз, що описує залежність коефіцієнта теплопровідності композиту від вмісту наповнювача, має вигляд (2.89), (2.90) [20].

В рамках даної роботи ставилося завдання зіставлення наведених моделей теплопровідності для розглянутих композиційних матеріалів.

Зупинимося спочатку на розгляді результатів досліджень, присвячених аналізу різних можливостей використання теоретичних моделей теплопровідності гетерогенних систем. Ha рис. 4.7. представлені коефіцієнтів концентраційні залежності теплопровідності одержуваних полімерних нанокомпозитів за даними експериментів і різних теоретичних моделей.

Як випливає з наведених даних, моделі теорії ефективного середовища модель Максвела та модифікована модель Бруггемана - адекватно описують концентраційну поведінку коефіцієнта теплопровідності тільки в певних діапазонах змісту наповнювача. Так, модель Максвела задовільно узгоджується з результатами експериментальних досліджень лише при досить малих масових частках наповнювачів, що не перевищують значення порога перколяції  $\omega_c$ . В області  $\omega > \omega_c$  дана модель, як очевидно, непридатна. Тут величини  $\lambda$ , отримані в експерименті, можуть перевищувати значення, що відповідають моделі Максвела, більш ніж на 45%. Що стосується модифікованої моделі Бруггемана, то вона, навпаки, не може бути використана при масових частках наповнювача менше перколяційного порога, проте може бути застосована для значень  $\omega$ , що



Рис. 4.7. Концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності полімерних нанокомпозитів на основі поліетилену, наповненого ВНТ (а), і нанодисперсними частинками аеросилу (б); 1 результати експерименту; 2-5 - дані теоретичних моделей: 2, 3 модель Максвелла та модифікована модель Бруггемана з класу моделей ефективного середовища; 4, 5 - модель Кіркпатріка і МакЛахлана з класу перколяційних моделей.

перевищують даний поріг. При цьому для розроблюваних композитів максимальні розбіжності експериментальних і розрахункових величин  $\lambda$  в області  $\omega > \omega_c$  знаходяться в межах 3-8%.

Таким чином, розглянуті моделі теорії ефективного середовища стосовно аналізованої ситуації можуть мати лише обмежене використання.

Як показали виконані дослідження, моделі теорії перколяції - модель Киркпатріка і модель МакЛахлана - дають адекватний опис концентраційної поведінки композитів і відображають ефект різкої зміни теплопровідності після досягнення перколяційного порога. Причому відхилення результатів експериментів і даних зазначених моделей є досить незначними.

У табл. 4.6 представлені знайдені параметри рівнянь, що відповідають двом розглянутим моделям. Як видно, при використанні моделі МакЛахлана забезпечуються дещо менші розбіжності експериментальних і розрахункових даних (зіставте значення дисперсії для рівнянь (4.5) і (4.6) в табл. 4.6). При цьому для зазначеної моделі краще узгодження зіставлених результатів має місце в разі композитів на основі поліетилену в порівнянні з композитами на основі поліпропілену. Для обох полімерних матриць менші відхилення результатів розрахунків від експериментальних даних спостерігаються при наповненні полімерів ВНТ, ніж при їх наповненні аеросилом.

#### Таблица 4.6.

Параметри рівнянь (4.5), (4.6) для різних полімерних матриць і нанодисперсних наповнювачів

Мод	ель Кірк	спатріка	а (рівнян	ня (4.5))	Модель Маклахлана (рівняння (4.6))							
k	$\chi^2_k$ ,10 <sup>-5</sup>	q	$\chi_q^2$ ,10 <sup>-5</sup>	<i>p</i> <sub>c</sub> ×100,%	k	$\chi_k^2$ ,10 <sup>-5</sup>	q	$\chi^2_q$ ,10 <sup>-5</sup>	<i>p</i> <sub>c</sub> ×100,%			
Матриця – поліетилен, наповнювач – ВНТ												
0,013	0,9	0,042	6,0	0,79	0,02	0,6	0,047	0,8	0,78			
	Матриця – поліетилен, наповнювач – аеросил											
0,010	21,0	0,018	16,0	0,99	0,012	6,0	0,022	5,0	0,96			
		Ma	триця – і	поліпропіл	ен, нап	овнювач	– BHT	I				
0,020	3,0	0,062	90,0	0,58	0,021	2,0	0,066	4,0	0,57			
	Матриця – поліпропілен, наповнювач – аеросил											
0,013	10,0	0,049	30,0	0,84	0,014	8,0	0,053	6,0	0,81			

виконаний аналіз перколяційних Резюмуючи моделей, необхідно відзначити, що вони характеризуються високою точністю опису залежності коефіцієнтів теплопровідності нанокомпозитів від масової частки наповнювача. Це пов'язано з тим, що в даних моделях в порівнянні з моделями теорії ефективного середовища враховується цілий ряд додаткових факторів, таких як формування провідних перколяційних структур, зміна характеристик полімеру поблизу частинок наповнювача, утворення системи пор і т.д. Важливим є також та обставина, що розглянуті перколяційні моделі з огляду на їх високу точність успішно використовуватися для прогнозування можуть властивостей полімерних композитів в широкому діапазоні зміни їх складу.

Як уже зазначалося, низькотеплопровідні полімерні композити в даний час завойовують все більшу популярність як матеріали для створення трубопроводів різного призначення, захисних теплоізоляційних шарів енергетичного обладнання і т.д. Що стосується трубопроводів, то до полімерних композитів для їх виготовлення пред'являється цілий ряд вимог, основні з яких стосуються, по-перше, величини коефіцієнта теплопровідності і діапазону робочих температур матеріалу, і, по-друге, значення модуля пружності при розтягуванні (модуля Юнга). При цьому в залежності від призначення і умов експлуатації трубопроводів дані вимоги виявляються суттєво різними. Так, для трубопроводів, які транспортують в безнапірному режимі стічні води при максимальній температурі постійних стоків 70 °С, модуль Юнга композиту повинен бути не меншим від 1,15 ГПа, для напірних газових та водопровідних труб – 0,2 ГПа [22]. Щодо значень коефіцієнта теплопровідності, тут вимоги визначаються, головним чином, необхідністю забезпечення при експлуатації тих чи інших трубопроводів заданого рівня тепловтрат.

Нижче прикладі нанокомпозитів основі поліетилену на на i поліпропілену, призначених для створення різних трубопроводів, показана можливість істотного підвищення ïχ модуля Юнга порівнянні В 3 ненаповненими полімерами при відносно невеликому підвищенні коефіцієнтів 4.9 теплопровідності. Ha рис. 4.8 та за результатами проведених досліджень представлені відповідні експериментальних концентраційні залежності. Як видно, характер зміни величини λ і Е в цілому аналогічний. Тобто має місце тенденція до збільшення значень  $\lambda$  і *E* при зростанні масової частки наповнювача. Що ж стосується ефектів стрибкоподібної зміни цих величин, то вони пов'язані з утворенням з частинок наповнювача провідних перколяційних структур.



Рис. 4.8. Концентраційні залежності коефіцієнта теплопровідності композитів на основі поліетилену (1, 2) і поліпропілену (3, 4), наповнених ВНТ (2, 4) і наночастинками аеросилу (1, 3).



Рис. 4.9. Концентраційні залежності модуля Юнга композитів на основі поліетилену (1, 2) і поліпропілену (3, 4), наповнених ВНТ (2, 4) і наночастинками аеросилу (1, 3).

Привертає увагу той факт, що зазначені стрибкоподібні зміни модуля Юнга спостерігаються при дещо менших значеннях масової частки наповнювача, ніж відповідні зміни коефіцієнта теплопровідності. (Наприклад, для поліетилену, наповненого ВНТ, різкої зміни величини  $\lambda$  відповідає значення  $\omega = 0,78\%$ , а модуля Юнга –  $\omega = 0,60\%$ ). Це свідчить про більшу чутливість механічних характеристик до формування перколяційних кластерів і сіток.

Щодо значень масової концентрації, що відповідають стрибкоподібній зміні величин  $\lambda$  і *E*, слід також відзначити, що вони виявляються меншими при наповненні полімерів ВНТ, ніж при їх наповненні аеросилом. До того ж ці значення при використанні обох розглянутих наповнювачів зсуваються в область великих величин  $\omega$  для композитів на основі поліпропілену в порівнянні з композитами на основі поліетилен.

Що стосується концентраційної залежності модуля Юнга, то тут в першу чергу необхідно вказати на ту обставину, що при відносно невеликому вмісті наповнювачів (до 2%) виявляється можливим істотне підвищення величини E. Так, для поліетилену, наповненого ВНТ, значення E зростає більш ніж в 6 раз при збільшенні  $\omega$  від 0 до 2%.

Як видно з рис. 4.7 б, для композитів на основі поліпропілену величини *Е* вищі, ніж для композитів на основі поліетилену в усьому розглянутому діапазоні зміни  $\omega$ . Це, як очевидно, пов'язано з більш високим значенням модуля Юнга для ненаповненого поліпропілену в порівнянні з поліетиленом. А саме, для поліпропілену це значення дорівнює 0,665 ГПа, а для поліетилену - тільки 0,106 ГПа. Згідно з отриманими даними модуль Юнга для композитів, наповнених ВНТ, перевищує відповідні значення для композитів, наповнених вить в цілому виявляються дещо більшими для композитів на основі поліетилену. Наприклад, при  $\omega = 2\%$  розбіжність значень *E*, що відповідають ВНТ та аеросилу, для поліпропілену складають 0,150 ГПа, а для поліетилену - 0,253 ГПа.

Як показали отримані дані, в розглянутих умовах наповнення полімерів не призводить до значного зростання коефіцієнтів теплопровідності (див. рис. 4.7, а). При цьому більше підвищення  $\lambda$  спостерігається за інших рівних умов для композитів на основі поліетилену. Це обумовлено більш високими значеннями  $\lambda$  для ненаповненого поліетилену в порівнянні з поліпропіленом. Що ж стосується нанодисперсних наповнювачів, то застосування вуглецевих нанотрубок призводить до істотно більшого зростання  $\lambda$ , ніж застосування аеросилу.

У табл. 4.7, 4.8 представлені результати експериментальних досліджень по визначенню температурної залежності питомої масової теплоємності для одержуваних полімерних композитів. Згідно з наведеними даними температура фазового переходу для цих композиційних матеріалів практично не залежить від масової частки наповнювача. Тобто діапазон їх робочих температур відповідає встановленому діапазону для полімерних матриць.

Таблица 4.7.

Температурна залежність питомої масової теплоємності  $c_p$  (кДж/(кг·К)) полімерного композиту на основі поліетилену, наповненого ВНТ і нанодисперсними частинками аеросилу

Наповнювач	Вміст наповнювача,		Т, К									
	%	320	380	385	390	395	400	405	410	415	420	
BHT	0,3	1,78	2,76	3,16	3,62	4,98	6,96	12,9	15,3	5,01	2,51	
	2	1,72	2,67	3,04	3,48	4,79	6,71	12,4	14,8	4,83	2,42	
	3	1,73	2,65	3,03	3,46	4,76	6,64	12,2	14,6	4,79	2,41	
Аеросил	0,3	1,77	2,76	3,17	3,63	5,01	7,01	12,9	15,5	5,04	2,52	
	2	1,78	2,74	3,14	3,57	4,90	6,82	12,6	14,9	4,94	2,50	
	3	1,79	2,73	3,11	3,64	4,85	6,74	12,3	14,7	4,88	2,49	

Таблица 4.8.

Температурна залежність питомої масової теплоємності *c<sub>p</sub>* (кДж/(кг·К)) полімерного композиту на основі поліпропілену, наповненого ВНТ і нанодисперсними частинками аеросилу

Наповнювач	Вміст наповнювача,	Т, К									
	%	300	360	420	425	430	435	440	442	445	450
BHT	0,3	1,75	2,27	3,56	4,10	4,88	5,81	6,71	6,79	6,16	3,11
	2	1,82	2,26	3,36	3,82	4,49	5,29	6,05	6,11	5,58	2,97
	3	1,88	2,28	3,29	3,72	4,33	5,05	5,75	5,81	5,32	2,93
	0,3	1,75	2,28	3,62	4,17	4,98	5,94	6,87	6,95	6,31	3,15
Аеросил	2	1,82	2,31	3,55	4,07	4,82	5,69	6,57	6,64	6,05	3,11
	3	1,91	2,38	3,56	4,06	4,77	5,61	6,45	6,52	5,95	3,14

Отримані експериментальні залежності питомої масової теплоємності композитів від температури послужили також основою для визначення однієї з найважливіших структурних характеристик полімерних композитів - ступеня їх кристалічності [12]. Як видно з даних, наведених на рис 4.10, зниження ступеня



Рис.4.10. Залежність ступеня кристалічності поліетилену (а) і поліпропілену (б) від масової частки наповнювача для композитів, що містять ВНТ (1) та аеросил (2).
кристалічності при збільшенні масової частки наповнювача виявляється дещо більш значним для композитів на основі поліпропілену. Наприклад, це зниження в розглянутому діапазоні зміни  $\omega$  в разі наповнення полімерів ВНТ становить для матриці з поліетилену 7,6%, а для матриці з поліпропілену -11,8%. При цьому для обох матриць менше падіння ступеня кристалічності Xспостерігається при їх наповненні аеросилом. Останнє, як очевидно, пов'язано з меншою ефективністю утворення перколяційних структур наночастинками аеросилу в порівнянні з ВНТ.

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.

#### 4.4. Висновки за розділом

1. Виконано експериментальні дослідження по встановленню закономірностей впливу на теплофізичні характеристики полімерних мікро- і нанокомпозитів методів їх отримання. Для композитів на основі поліпропілену, наповнених ВНТ або частками алюмінію, дослідження проведені в умовах варіювання масової частки наповнювачів ω від 0,3 до 10% при використанні двох методів отримання таких композитів - методу I, заснованого на змішуванні компонентів в сухому вигляді, і методу II, що базується на їх змішуванні в розплаві полімеру.

2. Проведено порівняльний аналіз розглянутих методів отримання полімерних композитів щодо їх впливу на теплопровідні властивості матеріалів. Показано, що при використанні методу II можуть бути отримані полімерні мікро- і нанокомпозити з істотно більш високими, ніж в разі методу I, значеннями коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$ . Встановлено факт більшої чутливості полімерних композитів, наповнених ВНТ, до методу їх отримання. Виявлено, що при використанні методу II величини масової частки наповнювача, що відповідають різкій зміні  $\lambda$  - так звані перколяційні пороги, зміщуються в область менших значень  $\omega$ .

3. На основі експериментальних досліджень встановлено закономірності зміни питомої теплоємності  $c_p$  розглянутих композитів від температури при використанні різних методів їх отримання в широкому діапазоні зміни масової частки наповнювачів. Зокрема, показано, що величини  $c_p$ , що відповідають різним методам отримання композитів, помітно відрізняються тільки в області плавлення полімерної матриці. При цьому дані відмінності виявляються більш значними для композитів, наповнених ВНТ, і зростають з підвищенням масової частки наповнювача.

4. З використанням результатів експериментальних досліджень теплоємності композитів виконано оцінку ступеня кристалічності полімерної матриці. Встановлено, що остання зменшується з ростом частки наповнювачів, і це зменшення є більш суттєвим для матеріалів, отриманих з використанням методу II, і також для композитів, наповнених ВНТ.

5. Для розглянутих полімерних мікро- і нанокомпозитів виконані експериментальні дослідження з визначення їх густини в залежності від методів отримання даних композитів, температури і масової частки наповнювачів. Встановлено, що значення густини композитів, отриманих з використанням методу II, трохи вищі в порівнянні з відповідними величинами для методу I. Показано також, що композити, наповнені ВНТ, при інших рівних умовах характеризуються більш високою густиною, ніж при наповненні поліпропілену частинками алюмінію.

6. На основі експериментальних досліджень встановлено можливість отримання низькотеплопровідних полімерних нанокомпозитів з покращеними механічними характеристиками для трубопроводів різного призначення. Зокрема показано, що для нанокомпозитів на основі поліетилену або поліпропілену, наповнених ВНТ або нанодисперсними частинками аеросилу, при масовій частці останніх до 2% має місце:

а) незначне підвищення коефіцієнтів теплопровідності (до  $\lambda = 0,54$  Bt/(м·K));

б) суттєве зростання модуля пружності при розтягуванні (до E = 1,33 ГПа).

Для розроблюваних полімерних нанокомпозитів отримані температурні залежності їх питомої масової теплоємності і на цій основі проведено аналіз закономірностей зміни структурних характеристик даних матеріалів.

7. Виконано комплекс методичних досліджень з аналізу правомірності використання для прогнозування теплових властивостей розглянутих композитів різних моделей теплопровідності. Розглянуто можливості застосування ряду моделей теорії ефективного середовища і теорії перколяції. Показано, що:

 а) моделі теорії ефективного середовища - модель Максвелла та модифікована модель Бруггемана - адекватно описують концентраційну поведінку коефіцієнта теплопровідності тільки в певних діапазонах змісту наповнювача; б) моделі теорії перколяції - модель Киркпатріка і модель МакЛахлана забезпечують адекватне прогнозування теплових властивостей композитів у всьому діапазоні зміни змісту наповнювача; при цьому модель МакЛахлана є суттєво кращою.

7. 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:

а) 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;

б) виконано порівняння механізмів кристалізації композитів для методів І
 і ІІ та встановлено факт певної схожості цих механізмів за винятком процесів кристалізації на частинках наповнювачів;

в) 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.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Sathyanarayana S., Hübner C. Thermoplastic Nanocomposites with Carbon Nanotubes. – Structural Nanocomposites. 2013. P. 19-60.
- Huang Y. Y., Terentjev E. M.. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. Polymers. 2012. Vol. 4. P. 275-295.
- Ma P.-Ch., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Composites: Part A. 2010. Vol. 41. P. 1345-1367.
- 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.
- Tanaka K., Ogata Sh., Kobayashi R., Tamura T., Kouno T. A molecular dynamics study on thermal conductivity of thin epoxy polymer sandwiched between alumina fillers in heat-dissipation composite material. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 89. P. 714-723.
- Sathyanarayana S., C Hübner. Influence of peroxide addition on the morphology and properties of polypropylene-multiwalled carbon nanotube composites. Composites: Part A Compos. Sci. Technol. 2013. Vol. 84. P. 78-85.
- Zhang J., Lei W., Liu D., Wang X. Synergistic influence from the hybridization of boron nitride and graphene oxide nanosheets on the thermal conductivity and mechanical properties of polymer nanocomposites. – Composites Science and Technology. – 2017. – Vol. 151. – P. 252-257
- 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.12-19
- 9. Берштейн В.А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.

- 10. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов: ЛГУ, 1980. 203 с.
- Hachour K., Zaпri F., Naпt-Abdelaziz M., Gloaguen J.M., Aberkane M., Lefebvre J.M. Experiments and modeling of high-crystalline polyethylene yielding under different stress states. International Journal of Plasticity. 2014. Vol. 54. P. 1-18.
- Naganathan S., Singh Ch., Singh J., Shen Y. W., Kiat P. E., Thiruchelvam S. Nanotechnology in Civil Engineering - A Review Advanced Materials Research. 2014. Vol. 935. P. 151-154.
- Benyahia F., Albedah A., Bachir Bouiadjra B., Belhouari M. A Comparison Study of Bonded Composite Repairs of through-Wall Cracks in Pipes Subjected to Traction, Bending Moment and Internal Pressure. Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1105. P. 41-45.
- 14. Suner S., Joffe R., Tipper J.L., Emami N. Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterization. Composites Part B. 2015. Vol. 78. P. 185-191.
- Damodaran S., Schuster T., Rode K., Sanoria A., Brüll R., Wenzel M., Bastian M. Monitoring the effect of chlorine on the ageing of polypropylene pipes by infrared microscopy. Polymer Degradation and Stability. 2015. Vol. 66. P. 7-19.
- Agari Y., Tanaka M., Nagai S. Thermal Conductivity of a Polymer Composite Filled with Mixtures of Particles. Journal of Applied Polymer Science. 1987. – Vol. 34. P. 1429-1437.
- Chen L., Sun Y.-Y., Lin J., Du X.-Z., Wei G.-Sh., He Sh.-J., Nazarenko S. Modeling and analysis of synergistic effect in thermal conductivity enhancement of polymer composites with hybrid filler. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 81. P. 457-464.
- Shen M.-X., Cui Y.-X., He J., Zhang Y.-M. Thermal conductivity model of filled polymer composites. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2011. Vol. 18, №5. P. 623-631.

- Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. Reviews of modern physics. 1973.
  Vol. 45, №4. P. 574-585.
- 20. McLachlan D.S., Chiteme C., Heiss W.D., Wu J. The correct modelling of the second order terms of the complex AC conductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation. Physica B. 2003. Vol. 338. P. 256-260.
- 21. 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. 5-13.
- 22. Кацевман М., Киселев С., Айзинсов И. Применение концентратов минеральных наполнителей в производстве полимерных труб. Полимерные трубы. 2011. Vol. 31. C. 31-37.

### РОЗДІЛ 5

### РОЗРОБКА ТИПОРЯДІВ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- ТА НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕПЛООБМІННИХ ПОВЕРХОНЬ

У цьому розділі наведено результати досліджень з розробки типорядів високотеплопровідних полімерних мікро- і нанокомпозитів на основі частково кристалічних та аморфного полімеру для виготовлення теплообмінних поверхонь. Представлено дані експериментів з визначення таких характеристик композиційних матеріалів цього типоряду як коефіцієнт теплопровідності, питома теплоємність та максимальна температура експлуатації.

Наведено результати експериментальних досліджень залежності від температури коефіцієнтів теплопровідності полімерних мікро- і нанокомпозитів, призначених для виготовлення теплообмінного обладнання. Представлено дані щодо врахування цієї залежності при визначенні складів композитів з заданими теплопровідними властивостями.

#### 5.1. Основні характеристики розробленого типоряду композитів

Перспективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для створення теплообмінних поверхонь різного призначення пов'язана з комплексом їх характеристик, таких як необхідні теплофізичні властивості, висока корозійна стійкість, відносно невелика питома вага та ін. [1-7].

При розробці даних композитів і аналізі їх теплофізичної ефективності в першу чергу слід брати до уваги вимоги до них в частині теплових властивостей і допустимих рівнів робочих температур. І оскільки для теплообмінників різного типу зазначені вимоги можуть досить істотно відрізнятися, то попереду стоїть завдання створення відповідного ряду модифікацій полімерних композитів.

В роботі розглядаються основні аспекти розробки мікроi нанокомпозиційних полімерних матеріалів для виготовлення теплообмінних різним діапазоном експлуатації температур i різними поверхонь 3 теплопровідними властивостями матеріалу їх стінок.

В роботі ставилося завдання створення типоряду полімерних мікро- і нанокомпозитів з коефіцієнтом теплопровідності, що змінюється від 1,0 до 57,5 Вт/(м·К), і максимальною температурою експлуатації, що знаходиться в межах 390 ... 470 К. У табл. 5.1 наведені основні характеристики та позначення матеріалів даного типоряду.

Можливості розробки зазначеного типоряду матеріалів розглядалися з використанням як полімерні матриці частково кристалічних полімерів поліетилену, поліпропілену і полікарбонату, і аморфного полімеру поліметилметакрилата. При цьому як наповнювачі застосовувалися ВНТ, а також мікрочастинки міді і алюмінію. Вміст наповнювачів варіювався від 0,2 до 10%. Методи отримання наповнювачів (ВНТ і мікрочастинки алюмінію), а також їх характеристики описані в [8]. Що ж стосується мікрочастинок міді, то вони готувалися таким же чином, як і частки алюмінію. Для отримання композитів використовувався метод, заснований на змішуванні компонентів в розплаві полімеру [9].

Так само було проведено експериментальні дослідження величин коефіцієнта теплопровідності і питомої теплоємності композитів, складених з розглянутих полімерних матриць і наповнювачів в заданому діапазоні змін частки наповнювачів. Методики визначення зазначених теплофізичних властивостей наведено в [8].

На основі отриманих температурних залежностей теплоємності знаходилися значення температур плавлення для композитів з частково кристалічною матрицею і температур склування для композитів з аморфною матрицею. Відповідні максимальні температури експлуатації композитів визначалися з умови, згідно з яким температура плавлення (склування) повинна перевищувати дану температуру приблизно на 20 К [10]. Отримані експериментальні дані про залежності  $\lambda = f(\omega)$  для досліджуваних полімерних композитів, а також дані про максимальні значення температур їх експлуатації служили основою для визначення розробленого типоряду матеріалів. Далі з безлічі композитів, що відповідають конкретному елементу даного типоряду (див. табл. 5.1), вибирався один з міркувань найменшої вартості складових його компонентів.

Таблиця 5.1.

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

	Позначення елементів типоряду матеріалів								
$\int \mathbf{D}_{\mathbf{T}}/(\mathbf{v}, \mathbf{V})$	Максимальна температура експлуатації матеріалу, К								
$\lambda$ , DI/(M·K)	390	425	470						
1	A1	B1	C1						
5	A2	B2	C2						
10	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	С9						
50,0	A10	B10	-						
55,0	A11	B11	-						
57,5	A12	-	-						

5.2. Результати дослідження теплофізичних властивостей і ступеня кристалічності композиційних матеріалів при застосуванні методу, що базується на змішуванні компонентів у розплаві полімеру

### 5.2.1. Температурна залежність питомої теплоємності композитів та їх максимальна температура експлуатації

Розглянемо спочатку дані експериментальних досліджень залежності від температури питомої теплоємності одержуваних полімерних композитів.



Рис. 5.1. Залежність від температури питомої теплоємності композитів на основі частково кристалічних полімерів - поліетилену (а), поліпропілену (б), і полікарбонату (в) при використанні різних наповнювачів для ω = 10%: 1 - Al; 2 - Cu; 3 - BHT; позначення 4 відповідає полімерним матрицям.

На рис. 5.1 представлено характерні результати цих досліджень для композитів на основі частково кристалічних полімерів (ПЕ, ПП, ПК), на рис. 5.2 - для композитів на основі аморфного полімеру ПММА.

Наведені дані відповідають максимальному з розглянутих значень вмісту мікро- і нанонаповнювачів (ω = 10%), при якому, як показали виконані експерименти, мають місце найбільші відхилення величин теплоємності від її значень для ненаповненого полімера.



Рис. 5.2. Залежність від температури питомої теплоємності композитів на основі поліметилметакрилату при використанні різних наповнювачів для ω = 10%: 1 - Al; 2 - Cu; 3 - BHT; позначення 4 відповідає полімерній матриці.

Як видно з рис. 5.1, теплоємність композитів на основі всіх розглянутих полімерних матриць в області її максимальних значень, що відповідають інтервалу температур плавлення, виявляється трохи нижче, ніж теплоємність відповідних матриць. Зазначене зниження для композитів на основі однієї і тієї ж полімерної матриці є максимальним за величиною при використанні як наповнювача вуглецевих нанотрубок, дещо меншим - мікрочастинок міді, і найменшим - мікрочастинок алюмінію.

Як видно з рис. 5.2., величина  $c_p$  для наповнених аморфних полімерів в діапазоні температур від температури навколишнього середовища до температури склування композиту змінюється практично лінійно. При цьому теплоємність ненаповненого полімеру у всьому зазначеному діапазоні виявляється нижчою, ніж композитів. Що ж стосується останніх, то їх теплоємність у напрямку зниження ранжуються наступним чином: композити, наповнені вуглецевими нанотрубками, мікрочастинками міді і алюмінію. Слід зазначити, що таким же чином ранжуються і теплоємності зазначених наповнювачів. Згідно з отриманими даними при наближенні до температури склування теплоємність як наповнених, так і ненаповнених аморфних полімерів досить різко зростає. Величина даного зростання  $\Delta c_p$  визначає, як відомо, енергію активації, необхідну для переходу зі склоподібного стану в в'язкотекучий.

Як видно з рис. 5.2., значення  $\Delta c_p \epsilon$  найбільшим для полімерів, наповнених ВНТ, і істотно меншим для полімерів, наповнених мікрочастинками міді і алюмінію. Так,  $\Delta c_p = 0,30$ ; 0,18 и 0,14 кДж/(кг·К) при наповненні поліметилметакрилату ВНТ, Си и Аl.

Наведені на рис. 5.1 і 5.2 залежності  $c_p = f(T)$  дозволяють визначити максимальні температури їх експлуатації. Як свідчать отримані дані (рис. 5.1), температури плавлення розглянутих композитів на основі частково кристалічних полімерів практично збігаються з температурами плавлення відповідних ненаповнених полімерів. Тобто температури плавлення композитів на основі поліетилену дорівнюють 410 К, на основі поліпропілену - 445 К і на основі полікарбонату – 490 К. Відповідні максимальні температури експлуатації, знайдені із зазначеної вище умови,  $T_{max}^{e\kappa} = T_{nn} - 20$ К, становлять 390, 425, 470 К.

Дещо інша картина спостерігається для розроблюваних композитів на основі аморфного полімеру ПММА. Тут температури склування для композитів і ненаполненного полімеру не збігаються. При цьому ці температури для композитів в залежності від типу наповнювача можуть бути як більші, так і менші температури склування ненаполненого полімеру. Так, для полімерів, наповнених ВНТ, температура склування перевищує її значення для полімерної матриці. (При  $\omega = 10\%$  температура  $T_{cT}$  для композитів с ВНТ становить 435 K, а для матриці – 424 K). Для полімерів, наповнених Cu і Al, температура склування виявляється нижчою, ніж для полімерної матриці. (При  $\omega = 10\%$  величина  $T_{cT}$  для цих композитів становить приблизно 410 K). Тобто композит на основі аморфного полімеру ПММА відноситься тільки до матеріалів типу A (див. табл. 5.1).

### 5.2.2. Залежність коефіцієнтів теплопровідності композиційних матеріалів від масової частки наповнювача

Перейдемо далі до аналізу результатів експериментальних досліджень щодо визначення величини коефіцієнта теплопровідності розроблюваних полімерних композитів. Дані на рис. 5.3 ілюструють залежності значень коефіцієнта теплопровідності композитів від масової частки розглянутих наповнювачів  $\omega$  для всіх використовуваних в рамках цієї роботи полімерних матриць. Згідно з результатами проведених досліджень при збільшенні вмісту наповнювачів має місце підвищення значень  $\lambda$ . Причому це підвищення при деяких вмістах наповнювача, званих порогами перколяції, є досить різко вираженим. У розглянутих умовах значення першого порога перколяції, що відповідає утворенню з частинок наповнювача безперервного перколяційного кластера, знаходиться в діапазоні  $\omega = 0,5 \dots 0,8\%$ , а другого порога перколяції, який відповідає формуванню перколяційної сітки, в діапазоні  $\omega = 1,8 \dots 2,5\%$ .

Як видно з рис. 5.3, композити, що розробляються, характеризуються досить широкими межами зміни коефіцієнта теплопровідності.



Рис. 5.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності полімерних композиційних матеріалів від масової частки наповнювача при використанні як полімерних матриць поліетилену (1), поліметилметакрилату (2), поліпропілену (3) і полікарбонату (4) для різних типів наповнювача: а) ВНТ; б) Сu; в) Al.

При цьому максимально досяжні рівні λ композитів істотно відрізняються для різних наповнювачів. Так, для ω = 10% величини коефіцієнтів теплопровідності композитів можуть досягати 60,9; 41,5 и 28,9 Вт/(м·К) при використанні як наповнювачів ВНТ, Си і Аl відповідно.

Що ж стосується полімерних матриць, то, як свідчать отримані дані, кожному типу наповнювача відповідає певна матриця, при використанні якої коефіцієнт теплопровідності композиту для фіксованого значення вмісту наповнювача є найбільшим. Так, в діапазоні зміни  $\lambda = 1,0$  ... 57,5 Вт/(м·К) вказане найбільше значення  $\lambda$  для ВНТ має місце при використанні як полімерної матриці ПММА, а для Cu i Al - матриці з ПП. З іншого боку, кожному типу наповнювача відповідає полімерна матриця, у випадку застосування якої  $\lambda$  композиту виявляється найменшим при заданій величині  $\omega$ . Для розглянутого діапазону зміни коефіцієнта теплопровідності композиту його найменше значення спостерігається для ВНТ при використанні матриці з поліетилену або полікарбонату в залежності від величини  $\omega$ , для Cu - матриці з поліетилену і для Al - матриці з полікарбонату.

# 5.2.3. Ступінь кристалічності полімерних матриць композиційних матеріалів

На основі отриманих залежностей  $c_p = f(T)$  можуть бути визначені значення ступеня кристалічності розроблених композитів по співвідношенню, наведеному в [10]. Відповідні результати розрахунків представлено в табл. 5.2.

Згідно з наведеними в таблиці даними ступінь кристалічності полімерних матриць перевищує його значення для композиційних матеріалів на основі цієї матриці. Причому величина зазначеного перевищення залежить від типу використовуваного наповнювача.

А саме, найбільше перевищення відповідає вуглецевим нанотрубкам, найменше - алюмінію. Описана картина зміни ступеня кристалічності

композитів відповідає, як буде показано нижче, певним закономірностям поведінки коефіцієнтів теплопровідності даних матеріалів.

Таблияа 5.2.

Значення ступеня кристалічності полімерних матриць  $\chi_{M}$ , композитів  $\chi_{\kappa}$  і величини їх різниць  $\Delta \chi$  ( $\Delta \chi = \chi_{M} - \chi_{\kappa}$ ) при  $\omega = 10\%$ 

Тип	Couring		Ступінь	Різниця
	СТУШНЬ	Тип	кристалічності	ступеня
матриці	кристаличності	наповнювача	композиту <sub>Хк</sub> ,	кристалічності
	матриці Хм, 70		%	Δχ, %
ПЕ		Al	71,3	4,7
	76,0	Cu	69,4	6,6
		BHT	63,8	12,2
		Al	46,8	4,2
ПП	51,0	Cu	43,8	7,2
		BHT	31,3	19,7
		Al	23,7	0,3
ПК	24,0	Cu	23,4	0,6
		BHT	21,5	2,5

Характер температурної залежності  $c_p$  для композитів на основі аморфного полімеру суттєво відрізняється від такого для частково кристалічних полімерів (зіставте дані на рис. 5.1 і 5.2). Як видно, теплоємність композитів на основі аморфних полімерів підвищується з ростом температури, залежність же від температури теплоємності композитів на основі частково кристалічних полімерів носить екстремальний характер.

Згідно з результатами виконаних досліджень, при використанні частково кристалічних матриць зміна ступеня їх кристалічності, що спостерігається в процесі отримання композиційного матеріалу, корелюється певним чином з рівнем теплових властивостей даного матеріалу. Як уже зазначалося, ступінь кристалічності композиту для всіх розглянутих ситуацій виявляється менше його величини для відповідного ненаповненого полімеру. Дійсно, зважаючи на утворення в композиті розгалужених перколяційних структур ступінь кристалічності полімерної матриці зменшується. При цьому чим більше розгалуженими є дані структури, тим більше знижується зазначена ступінь кристалічності. У плані ж величин коефіцієнтів теплопровідності композитів розвиток провідних перколяційних структур обумовлює підвищення теплових властивостей композиційних матеріалів. Таким чином, більше відмінностей ступеня кристалічності ненаповнених полімерів і відповідних композитів повинні відповідати більш високим значенням коефіцієнтів теплопровідності композитів наведених міркувань. Наприклад, при використанні поліпропілену зазначені відмінності ступеня кристалічності становлять для наповнювачів з Al, Cu і BHT 4,2; 7,2 і 19,7% (табл. 5.2). Відповідні ж значення коефіцієнтів теплопровідності композитів дорівнють 28,9; 41,5 и 58,7 BT/(м·K).

## 5.3. Визначення складу мікро- та нанокомпозитів для розробленого типоряду високотеплопровідних матеріалів

Ha основі результатів виконаних досліджень коефіцієнтів теплопровідності полімерних композитів були визначені їх склади, при яких значення λ дорівнюють відповідним заданим величинам для розроблюваного типоряду матеріалів (див. Табл. 5.3). З використанням даних, наведених в табл. 5.3, і результатів експериментів по знаходженню максимальних температур експлуатації розроблюваних композитів були встановлені їх склади для кожного з елементів зазначеного типоряду. При цьому малося на увазі наступне. Вважалося, що в кожну з розглянутих груп композитів А, В і С включаються композити, максимальна температура яких перевищує деяку задану для даної групи величину  $T_{\max}^{e\kappa}$ . Відповідно до цього групу А складали всі розглянуті композити, групу В - композити на основі поліпропілену і полікарбонату, а групу С - композити на основі полікарбонату.

Згідно з отриманими даними кожному елементу розроблюваного типоряду може відповідати безліч композитів. Так, елементу А1 відповідає 12 композитів, елементу В1 - 6, елементу С1 - 3. Із множини композитів був обраний один з міркувань мінімальної загальної вартості його компонентів (див. табл. 5.4). При розрахунках зазначені вартості приймалися за даними Лондонської товарної біржі, усередненої за період з серпня 2017 по січень 2018 року і становили за тонну матеріалу: для поліетилену – 272 \$, поліметилметакрилату – 307 \$, поліпропілену – 315 \$, полікарбонату – 393 \$, ВНТ – 3350 \$, Си – 5800 \$ и Аl – 2030 \$.

Як видно з табл. 5.4, вартість матеріалів для композитів групи В досить незначно перевищує вартість матеріалів для відповідних елементів групи А. Це пов'язано з тим, що вартість поліпропілену, що є матрицею для всіх композитів групи В, не набагато перевищує вартість матриці з поліметилметакрилату, на основі якої сформовано більшість композитів групи А. Крім того спостерігається тенденція до підвищення частки наповнювача для матеріалів групи В, що у порівнянні з групою А є досить слабо вираженою. Тобто частка вартості наповнювачів в загальній вартості композиту підвищується для матеріалів групи В незначно.

Що ж стосується співвідношення вартостей матеріалів для композитів груп В і С, то мають місце його істотно більші значення для матеріалів групи С. Останнє обумовлено, з одного боку, більш високою вартістю матриці (полікарбонату), з іншого - більшою вартістю наповнювача з огляду на значне збільшення його частки в композиційному матеріалі.

Отримані дані про склад композитів для матеріалів теплообмінних поверхонь свідчать також про те, що в переліку розроблених композитів відсутні полімери, наповнені мікрочастинками міді. Дана обставина пов'язана з тим, що вартість міді істотно перевищує вартість інших розглянутих наповнювачів. Так, вона перевищує вартість алюмінію в 2,8 рази, а вуглецевих нанотрубок - 1,7 рази.

Характеризуючи в цілому матеріали розробленого типоряду, слід також відзначити, що вони, як зазначено вище, мають високу корозійну стійкість.

272

Позначення	Тип	Тип	ω,	, Вартість матеріалів, \$			
елементів	полімеру	наповнювача	%	Матриця	Наповнювач	Сумарна	
типоряду						вартість	
матеріалів						компонентів	
						композиту	
A1	ПЕ	Al	4,2	257	87	344	
A2	ПЕ	BHT	3,2	260	107	367	
A3	ПММА	BHT	2,7	296	94	390	
A4	ПММА	BHT	3,1	295	104	399	
A5	ПММА	BHT	3,5	294	118	412	
A6	ПММА	BHT	4,2	292	141	433	
A7	ПММА	BHT	5,2	289	177	466	
A8	ПММА	BHT	6,8	284	234	518	
A9	ПММА	BHT	9,5	276	318	594	
B1	ПП	Al	3,3	305	67	372	
B2	ПП	BHT	2,8	306	94	400	
B3	ПП	BHT	3,1	305	104	409	
B4	ПП	BHT	3,4	304	114	418	
B5	ПП	BHT	3,9	302	131	433	
B6	ПП	BHT	4,8	300	161	461	
B7	ПП	BHT	6,0	296	201	497	
B8	ПП	BHT	7,5	291	251	542	
C1	ПК	BHT	3,0	379	97	476	
C2	ПК	BHT	3,8	375	127	502	
C3	ПК	BHT	5,1	369	175	544	
C4	ПК	BHT	6,3	365	211	576	
C5	ПК	BHT	7,5	361	251	612	
C6	ПК	BHT	8,5	357	285	642	
C7	ПК	BHT	10,0	351	335	686	

Основні характеристики і позначення типоряду полімерних композиційних матеріалів, що розробляється, для теплообмінних поверхонь

273

Характеристики полімерних мікро- і нанокомпозитів, значення коефіцієнтів теплопровідності яких дорівнюють заданим величинам для типоряду матеріалів, що розроблюється

λ	Тип	Тип	ω, %	Сумарна	λ композиту,	Тип	Тип	ω, %	Сумарна
композиту,	полімерної	наповнювача		вартість	Вт/(м•К)	полімерної	наповнювача		вартість
Вт/(м∙К)	матриці			компонентів		матриці			композиту \$
	ПЕ	BHT	2.8	354		ПП	BHT	3.1	409
	ПЕ	Cu	3,5	462		ПП	Cu	3.8	517
	ПЕ	Al	4,2	344	30	ПК	BHT	5,1	544
	ПММА	BHT	2,4	378		ПК	Cu	4,3	623
	ПММА	Cu	3,1	475		ПЕ	BHT	5,8	447
20	ПММА	Al	4,3	389		ПЕ	Cu	7,1	661
20	ПП	BHT	2,6	396		ПММА	BHT	3,1	399
	ПП	Cu	2,7	463	35	ПММА	Cu	6,0	635
	ПП	Al	3,3	372	35	ПП	BHT	3,4	418
	ПК	BHT	3,0	476	-	ПП	Cu	4,6	567
	ПК	Cu	2,9	547		ПК	BHT	6,3	576
	ПК	Al	5,9	487		ПК	Cu	6,4	736
	ПЕ	BHT	3,2	367		ПЕ	BHT	7,5	499
	ПЕ	Cu	4,2	500		ПММА	BHT	3,5	412
	ПЕ	Al	8,0	409	40	ПММА	Cu	9,5	827
	ПММА	BHT	2,5	381	40	ПП	BHT	3,9	433
	ПММА	Cu	3,6	503		ПП	Cu	7,9	838
25	ПММА	Al	7,2	429		ПК	BHT	7,5	612
20	ПП	BHT	2,8	400		ПЕ	BHT	9,7	564
	ПП	Cu	3,2	490	45	ПММА	BHT	4,2	433
	ПП	Al	5,0	401		ПП	BHT	4,8	461
	ПК	BHT	3,8	502		ПК	BHT	8,7	642
	ПК	Cu	3,4	574		ПММА	BHT	5,2	466
	ПК	Al	9,5	546	50	ПП	BHT	6,0	497
	ПЕ	BHT	4,1	394		ПК	BHT	10,0	686
30	ПЕ	Cu	5,9	594	55	ПММА	BHT	6,8	518
	ПММА	BHT	2,7	390		ПП	BHT	7,5	542
	ПММА	Cu	4,5	552	60	ПММА	BHT	9,5	594

Це є дуже важливим при створенні широко застосовуваних теплообмінних апаратів, що експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ. Традиційно в таких ситуаціях як матеріал для теплообмінних поверхонь застосовується нержавіюча сталь. Порівняльна оцінка показує, що її вартість в 2 - 3 рази перевищує вартість розроблених полімерних мікро- і нанокомпозитів.

5.4. Температурна залежність коефіцієнтів теплопровідності полімерних мікро- та нанокомпозиційних матеріалів для теплообмінних апаратів

Все більш широке використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для створення теплообмінних поверхонь обумовлює необхідність отримання уточнених даних про їх теплофізичні характеристики [11-17]. Особливий інтерес представляє знання температурних залежностей таких характеристик в робочих діапазонах температур відповідних теплообмінних апаратів. При цьому для даної ситуації в комплексі теплофізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів, В першу чергу виділяється ïχ коефіцієнт теплопровідності, значення якого великою мірою визначає ефективність теплообмінних пристроїв. Залежно від температури коефіцієнтів теплопровідності композитів є, зокрема, базою для обгрунтованого вибору їх складів, що відповідають заданим теплопровідним властивостям.

Дана робота стосується експериментального визначення залежності від температури коефіцієнта теплопровідності композитів на основі ПЕ, ПММА, ПП і ПК, наповнених ВНТ або мікрочастинками алюмінію. В ході досліджень максимальний вміст наповнювачів досягав 10%. Отримання композитів грунтувався на використанні методу змішування компонентів в розплаві із застосуванням дискового екструдера [18]. При визначенні коефіцієнтів теплопровідності композитів використовувалася методика, детальний опис якої наводиться в [19].

В рамках цієї роботи ставилася також задача зіставлення отриманих залежностей  $\lambda = f(T)$  для композитів на основі різних полімерних матриць, наповнених ВНТ або мікрочастинками алюмінію. Крім того, в завдання дослідження входило проведення порівняльного аналізу даних про склади композитів з фіксованими величинами  $\lambda$  в умовах, коли визначення цих складів здійснювалося з урахуванням і без урахування температурної залежності коефіцієнтів теплопровідності. Обговоренню підлягали також питання, що стосуються механізмів фононного теплопереносу в полімерах, наповнених ВНТ.

На рис. 5.4, 5.5, 5.6 і в табл. 5.5 представлені характерні результати виконаних експериментальних досліджень, ЩО стосуються визначення коефіцієнтів теплопровідності залежностей температурних розглянутих композитів. Рис. 5.4., 5.5. ілюструють дані про зміну  $\lambda$  з температурою для полімерів, наповнених мікрочастинками алюмінію і ВНТ відповідно, при різних значеннях масової частки наповнювача. На рис. 5.6 наведені залежності  $\lambda = f(\omega)$ полімерів, наповнених мікрочастинками алюмінію, при фіксованих лля значеннях температури. У табл. 5.4 для всіх досліджуваних композитів представлені значення найбільших абсолютних  $\Delta\lambda$  і відносних  $\delta\lambda$  відмінностей в розглянутих діапазонах температур.

Як випливає з отриманих даних, для всіх розглянутих композитів, за винятком двох, значення коефіцієнтів теплопровідності з ростом температури зменшуються. Для композитів на основі ПК, наповнених мікрочастинками алюмінію, і на основі ПП, наповнених ВНТ, спостерігається зворотна картина. Причому, в останньому випадку зміна  $\lambda$  у всьому розглянутому діапазоні температур виявляється дуже незначною.

Що ж стосується величин відмінностей Δλ в значеннях коефіцієнта теплопровідності, що відповідають найменшій і найбільшій з температур розглянутого інтервалу, то як показали виконані дослідження, вони залежать від типу матриці і наповнювача, а також від масової частки останнього.

Зупинимося спочатку на розгляді відповідних даних для полімерів, наповнених мікрочастинками алюмінію. Як видно з табл. 5.4, в цьому випадку значення Δλ можуть досягати 2,3 Вт/(м·К), що відповідає величині δλ, яка дорівнює 10,1%. Тобто відносне відхилення величин коефіцієнтів теплопровідності, що відповідають мінімальної і максимальної з розглянутих температур, тут можуть бути досить помітними.

Згідно з отриманими даними для полімерів, наповнених мікрочастинками алюмінію, значення  $\Delta\lambda$  істотно залежать від типу полімерної матриці. По мірі убування  $\Delta\lambda$  композитів розглянуті полімерні матриці ранжуються наступним чином: ПММА, ПЕ, ПП і ПК. При використанні даних матриць максимальні в досліджуваному діапазоні  $\omega$  величини  $\Delta\lambda$  складають 2,3; 2,0; 1,1 і 0,5 Вт/(м·К), що відповідає значенням  $\delta\lambda$ , рівним 10,1; 8,9; 4,2 і 2,7%.

Привертає увагу також той факт, що при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію величини  $\delta\lambda$  істотно змінюються зі зміною масової частки наповнювача. При цьому залежність  $\delta\lambda = f(\omega)$  носить екстремальний характер. Як випливає з наведених даних, для композитів на основі ПЕ, ПММА і ПП з підвищенням  $\omega$  від 5 до 7% величина носить максимальний характер, і потім падає при подальшому збільшенні  $\omega$ . Для композитів на основі ПК поведінка  $\delta\lambda$  зі зміною  $\omega$  має протилежний характер. Тут з ростом  $\omega$  від 5 до 8% значення  $\delta\lambda$  зменшується і далі зі збільшенням  $\omega$  підвищується (див. табл. 5.5).



Рис. 5.4. Залежність коефіцієнтів теплопровідності від температури для композитів, наповнених мікрочастинками алюмінію, при використанні як полімерних матриць ПЕ (а, б, в), ПММА (г, д, е), ПП (ж, з, и) и ПК (к, л, м) для різних значень ω: 5% (а, г, ж, к); 7% (б, д, з, л) и 10% (в, е, и, м).



Рис. 5.5. Залежність коефіцієнтів теплопровідності від температури для ПЕ (а), ПММА (д), ПК (і) і композитів, наповнених ВНТ, на основі ПЕ (б, в, г), ПММА (е, ж, з) і ПК (к, л, м) при різних значеннях  $\omega$ : 3 % (б, е, к); 5% (в, ж, л); 10% (г, з, м).



Рис. 5.6. Залежність коефіцієнтів теплопровідності композитів від масової частки мікрочастинок алюмінію при використанні як полімерних матриць ПЕ (а), ПММА (б), ПП (в) і ПК (г) для різних значень температури: 1 – 25°C; 2 – 50°C; 3 – 75 °C; 4 – 100 °C; 5 – 125°C; 6 – 150°C; 7 – 175 °C.

Перейдемо далі до розгляду величин відхилень  $\delta\lambda$  для полімерів, наповнених ВНТ. Згідно з отриманими даними для цієї ситуації значення  $\delta\lambda$ порівняно невеликі і не перевищують 4,1%. При цьому найбільші величини  $\delta\lambda$ відповідають використанню як полімерної матриці ПК ( $\delta\lambda \le 4,1\%$ ), дещо менші ПММА ( $\delta\lambda \le 3,9\%$ ) і ПЕ ( $\delta\lambda \le 3,5\%$ ) і найменші – ПП ( $|\delta\lambda| \le 0,3\%$ ).

Що стосується залежності δλ від змісту ВНТ в композиті, то тут в цілому спостерігається тенденція до зменшення δλ з ростом ω. Так, для композитів на

основі ПЕ при  $\omega = 3\%$ , 5% і 10% відповідні відхилення  $\delta\lambda$  дорівнюють 3,5%, 1,9% і 1,1%.

#### Таблиця 5.5.

Абсолютні Δλ і відносні δλ різниці λ, що відповідають мінімальній та максимальній температурам досліджуваного інтервалу, для композитів, наповнених ВНТ або мікрочастинками алюмінію, при використанні як полімерних матриць ПЕ, ПММА, ПП і ПК для різних величин ω

Напон	внювач	алюміній		Наповнювач ВНТ			
Тип		Δλ,		Тип		Δλ,	
полімерної	ω, %	Вт/(м·К)	δλ, %	полімерної	ω, %	Вт/(м·К)	δλ, %
матриці				матриці			
	5	1,2	5,8		3	0,8	3,5
ПЕ	7	2,0	8,9	ПЕ	5	0,6	1,9
	10	1,0	3,8		10	0,5	1,1
	5	1,4	7,0		3	1,3	3,9
ПММА	7	2,3	10,1	ПММА	5	1,3	2,7
	10	1,3	4,7		10	1,8	3,0
	5	0,9	3,7		3	-0,1	-0,3
ПП	7	1,1	4,2	ПП	5	-0,1	-0,2
	10	0,9	3,2		10	-0,1	-0,2
ПК	5	-0,5	-2,7		3	0,8	4,1
	7	-0,2	-0,9	ПК	5	1,0	3,5
	10	-0,8	-3,0		10	1,1	2,2

# 5.5. Корегування складу композитів розробленого типоряду матеріалів з урахуванням температурної залежності їх коефіцієнтів теплопровідності

Таким чином, результати виконаних досліджень свідчать про те, що значення  $\lambda$ , отримані при температурі  $t_{min}$  ( $t_{min} = 25$  <sup>0</sup>C), помітно відрізняються від таких при  $t = t_{max}$  лише для композитів ПММА і ПЕ, наповнених алюмінієм. При цьому найбільше відхилення вказаних величин  $\lambda$  спостерігаються при масовій частці наповнювача, що дорівнює приблизно 7%.

На основі отримних залежностей  $\lambda = f(\omega)$  при різних значеннях температури можуть бути визначені склади композитів i3 заданими теплопровідними властивостями для даних температур. Як очевидно, при розробці таких складів повинні використовуватися значення λ композитів, знайдені за тією з температур розглянутого діапазону, при якій коефіцієнти теплопровідності є найменшими. Однак, як правило, вибір складів композитів здійснюється за найменшою t<sub>min</sub> з температур досліджуваного інтервалу, що дорівнює температурі навколишнього середовища. Такий підхід може призводити до того, що необхідні значення λ не будуть забезпечуватись у всьому діапазоні робочих температур розглянутих композитів. У зв'язку з цим оцінку впливу температурної становить інтерес виконати залежності коефіцієнтів теплопровідності композитів на вибір їх необхідного складу, що відповідає заданим теплопровідним властивостям.

Для всіх розроблюваних композиційних матеріалів, за винятком двох, найменші значення  $\lambda$  мають місце при максимальній з розглянутих температур, і відповідно по ній повинні визначатися необхідні склади композитів. Для композиту на основі ПК, наповненого частинками алюмінію, і для композиту на основі ПП, наповненого ВНТ, найменші значення  $\lambda$ , навпаки, спостерігаються при мінімальній з досліджуваного діапазону температур, тобто температурі навколишнього середовища  $t = 25^{\circ}$  С. В цьому випадку задані значення  $\lambda$  слід визначати по даній температурі.

У табл. 5.6 представлено дані про величини відмінностей складів розглянутих композитів, знайдених за найбільшою і найменшою з температур розглянутого інтервалу. Як видно з табл. 5.6, відмінності бω в цілому істотно вищі при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію, ніж при їх наповненні ВНТ. Так, при використанні як наповнювача мікрочастинок алюмінію ці відмінності досягають для композитів на основі ПЕ 30,8%, на основі ПММА - 29,7% і на основі ПК - 19,6%. Іншими словами, для забезпечення необхідних значень коефіцієнтів теплопровідності в усьому

робочому діапазоні температур композитів масові частки алюмінію, знайдені по температурі навколишнього середовища, повинні бути збільшені на зазначену величину відмінностей Δω.

#### Таблиця 5.6.

Величини масової частки наповнювачів (ВНТ і мікрочастинки алюмінію), знайдені за мінімальною і максимальною температурою досліджуваного діапазону, і відмінності цих часток для композитів на основі ПЕ, ПММА, ПП і ПК

Наповнювач А1					Наповнювач ВНТ						
λ,	Тип	ω <sub>min</sub> ,	ω <sub>max</sub> ,	Δω,	δω,	λ,	Тип	ω <sub>min</sub> ,	ω <sub>max</sub> ,%	Δω,	δω,
<b>Вт/(м·К)</b>	матриці	%	%	%	%	<b>Вт/(м·К)</b>	матриці	%		%	%
	ПЕ	4,2	4,7	0,5	11,9	20	ПЕ	2,75	2,8	0,05	1,8
20	ПММА	4,3	5,0	0,7	16,3		ПММА	2,4	2,45	0,05	2,1
	ПП	3,3	3,5	0,2	6,1		ПК	3,0	3,1	0,1	3,3
	ПК	5,9	5,7	-0,2	-3,4	30	ПЕ	4,1	4,3	0,2	4,9
	ПЕ	5,1	6,4	1,3	25,5		ПММА	2,7	2,8	0,1	3,7
22	ПММА	5,4	6,3	0,9	16,7		ПК	5,1	5,4	0,3	5,9
	ПП	3,7	4,0	0,3	8,1	40	ПЕ	7,5	7,7	0,2	2,7
	ПК	7,4	7,2	-0,2	-2,7		ПММА	3,5	3,7	0,2	5,7
	ПЕ	6,5	8,5	2,0	30,8		ПК	7,5	7,7	0,2	2,7
24	ПММА	6,4	8,3	1,9	29,7	45	ПЕ	9,7	10,0	0,3	3,0
	ПП	4,4	4,8	0,4	9,1		ПММА	4,2	4,4	0,2	4,8
	ПК	9,0	8,6	-0,4	-4,4		ПК	8,7	9,0	0,3	3,4
	ПЕ	8,7	9,9	1,2	13,8	50	ПММА	5,2	5,6	0,4	7,7
26	ПММА	7,8	9,5	1,7	21,8	52,5	ПММА	5,9	6,3	0,4	6,8
	ПП	5,6	6,7	1,1	19,6	55	ПММА	6,8	7,3	0,5	7,3
28	ПП	7,9	9,4	1,5	19,0	57,5	ПММА	7,9	8,6	0,7	8,9

Згідно з отриманими даними для полімерів, наповнених ВНТ, величини  $\delta\omega$ , що розглядаються, не перевищують 8,9% (композити на основі ПММА). При цьому порівняно великі значення  $\delta\omega$  для даного композиту мають місце лише при відносно високих величинах їх коефіцієнтів теплопровідності ( $\lambda \ge 50$  Вт/(м·К)). Проте для композитів на основі ПК і ПЕ максимальні значення  $\delta\omega$  помітно нижчі і дорівнюють відповідно 5,9% і 4,9%.

Таким чином, як випливає з результатів виконаних досліджень, в цілому ряді ситуацій при визначенні масової частки наповнювачів полімерних композитів із заданими теплопровідними властивостями необхідно брати до уваги залежність від температури їх коефіцієнтів теплопровідності. Це особливо важливо для всіх полімерів, крім ПК, наповнених мікрочастинками алюмінію, а також для ПММА, наповненого ВНТ.

5.6. Зіставлення характеристик типорядів полімерних композиційних матеріалів при використанні методів, які базуються на змішуванні компонентів у сухому вигляді і у розплаві полімеру

На коефіцієнтів основі результатів досліджень виконаних теплопровідності полімерних композитів при температурі 25 °C було визначено їх склади, за яких значення λ 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 елементу типоряду. При цьому бралося до уваги те, що в кожну з груп композитів А, В, і С включаються композити, максимальна температура експлуатації яких перевищує задану для даної групи величину  $T_{max}^{e\kappa}$ . Відповідно групу А складали 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, міді 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 λ 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. 5.7 і 5.8 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 І відповідають значно вищі величини вмісту наповнювача, ніж для методу II.

### Таблиця 5.7.

Основні характеристики і позначення розробленого для теплообмінних поверхонь типоряду полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом І

Позначення	T	T		Позначення	T	T	
елементів	Тип	Тип	ω,	елементів	Тип	Тип	ω,
типоряду матеріалів	полімеру	наповнювача	%0	типоряду матеріалів	полімеру	наповнювача	%0
A1	ПЕ	Al	4,0	B6	ПК	BHT	7,2
A2	ПП	Al	3,9	B7	ПК	BHT	7,6
A3	ПП	Al	4,9	B8	ПК	BHT	8,1
A4	ПП	Al	7,3	B9	ПК	BHT	8,8
A5	ПП	BHT	6,5	C1	ПК	Al	4,6
A6	ПК	BHT	8,1	C2	ПК	Al	6,1
A7	ПК	BHT	7,6	C3	ПК	Al	6,9
A8	ПК	BHT	8,1	C4	ПК	BHT	6,4
A9	ПК	BHT	8,8	C5	ПК	BHT	6,8
B1	ПП	Al	2,5	C6	ПК	BHT	7,2
B2	ПП	Al	3,9	C7	ПК	BHT	7,6
B3	ПП	Al	4,9	C8	ПК	BHT	8,1
B4	ПП	Al	7,3	C9	ПК	BHT	89
B5	ПП	BHT	6,5	0)		DIII	0,7

Характеризуючи в цілому матеріали розробленого типоряду слід також відзначити, що вони мають високу корозійну стійкість. Це досить важливо при створенні широко застосовуваних теплообмінних апаратів, що 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. Характеристики і позначення розробленого для теплообмінних поверхонь типоряду полімерних композиційних матеріалів, отриманих за методом II

				-	1		
Позначення елементів типоряду матеріалів	Тип полімеру	Тип наповнювача	ω, %	Позначення елементів типоряду матеріалів	Тип полімеру	Тип наповнювача	ω, %
A1	ПЕ	Al	2,1	B5	ПП	BHT	2,8
A2	ПЕ	Al	2,8	B6	ПП	BHT	3,1
A3	ПЕ	Al	2,9	B7	ПП	BHT	3,4
A4	ПЕ	Al	4,7	B8	ПП	BHT	3,9
A5	ПЕ	BHT	3,2	B9	ПП	BHT	4,8
A6	ПММА	BHT	2,8	B10	ПП	BHT	6,0
A7	ПММА	BHT	3,1	B11	ПП	BHT	7,5
A8	ПММА	BHT	3,7	C1	ПК	Al	1,8
A9	ПММА	BHT	4,4	C2	ПК	Al	2,5
A10	ПММА	BHT	5,6	C3	ПК	Al	3,2
A11	ПММА	BHT	7,3	C4	ПК	BHT	3,0
A12	ПММА	BHT	8,6	C5	ПК	BHT	3,8
B1	ПП	Al	1,7	C6	ПК	BHT	5,1
B2	ПП	Al	2,1	C7	ПК	BHT	6,3
B3	ПП	Al	2,4	C8	ПК	BHT	7,5
B4	ПП	Al	3,5	С9	ПК	BHT	8,7

### 5.7. Особливості механізмів теплопровідності в полімерах, наповнених вуглецевими нанотрубками

Зупинимося коротко на обговоренні питання, що стосується механізмів теплопровідності в розглянутих композитів на прикладі полімерів, наповнених ВНТ.

Застосування ВНТ як наповнювача при розробці високотеплопровідних полімерних нанокомпозитів пов'язано, як відомо, з аномально високими теплопровідними властивостями нанотрубок. Так, згідно з даними [20] при

кімнатній температурі значення коефіцієнта теплопровідності для одиночних одношарових ВНТ знаходяться в межах 2000 - 6000 Вт/(м·К). Однак коефіцієнти теплопровідності полімерів, наповнених ВНТ, виявляються відносно низькими в порівнянні з їх значеннями для власне ВНТ. У разі розглянутих композитів значення  $\lambda$  не перевищують 60 Вт/(м·К) при масовій частці нанотрубок, рівній 10%.

У полімерних нанокомпозитах домінуючим, як відомо, є фононний механізм теплопереносу, пов'язаний з тепловими коливаннями решітки. Відповідно сучасним уявленням серйозними обмеженнями для ефективного фононного перенесення в полімерах, наповнених ВНТ, є наступні [21]. Поперше, нерівномірність розподілу ВНТ в полімерній матриці, що не дозволяє утворювати достатню кількість прямих контактів між нанотрубками, що



## Рис. 5.7. Схема контакту прилеглих один до одного вуглецевих нанотрубок.

великою мірою відповідальні за транспорт фононів. По-друге, значні термічні опори в місці контакту нанотрубок також перешкоджають переносу фононів

(див. рис. 5.7). І, нарешті, ефективний транспорт фононів ускладнений міжфазними термічними опорами між ВНТ і навколишньою полімерною матрицею. Таким чином. вирішальне отриманні значення В високотеплопровідних нанокомпозитів якість i кількість BHT має взаємозв'язків, що забезпечується, насамперед, за рахунок відносно великого вмісту ВНТ і високого рівня рівномірності їх розподілу в полімері. Виконані дослідження підтверджують дані положення (див., наприклад, [18, 22]).

Слід також зазначити, що поліпшення якості взаємозв'язків ВНТ в нанокомопозитах може слугувати також безліч інших чинників, роль яких у підвищенні теплопровідних властивостей полімерів, наповнених ВНТ, підлягає подальшим дослідженням.
### 5.8. Висновки за розділом

1.Для виготовлення теплообмінних поверхонь різного призначення розроблений типоряд полімерних мікро- і нанокомпозитів з коефіцієнтом теплопровідності, що змінюються від 1,0 до 57,5 Вт/(м·К), і максимальною температурою експлуатації, що знаходиться в межах 390 ... 470 К. Досліджено можливості використання як елементів даного типоряду частково кристалічних (поліетилену, поліпропілену, полікарбонату) і аморфного (поліметілметакрилату) полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками або мікрочастинками міді і алюмінію.

2.Показано, що при підвищенні температури експлуатації теплообмінного апарату має місце тенденція до зростання частки наповнювача у відповідних композиційних матеріалах. Встановлено, що дана обставина поряд з необхідністю застосування більш дорогих полімерних матриць призводить до збільшення вартості композитів.

3.Отримано температурні залежності питомої теплоємності для розроблюваних полімерних композитів і з їх використанням знайдені максимальні температури експлуатації даних композитів. Показано, що для всіх розглянутих композиційних матеріалів на основі частково кристалічних полімерів ця температура не залежить від типу і масової частки наповнювача і визначається по температурі плавлення відповідних полімерів. Встановлено також, що для композитів на основі аморфних полімерів їх максимальна температура експлуатації є функцією типу наповнювача і його концентрації.

4.Виконано експериментальні дослідження закономірностей зміни коефіцієнтів теплопровідності для розглянутих композиційних матеріалів. Визначено значення першого і другого порогів перколяції, що відповідають утворенню з частинок наповнювача відповідно безперервного перколяційного кластера і перколяційної сітки. Для розроблених композитів на основі частково кристалічних полімерів встановлено наявність кореляційної залежності між

ступенем кристалічності композиційного матеріалу і його теплопровідними властивостями.

5.Виконано експериментальні дослідження по визначенню температурних залежностей коефіцієнтів теплопровідності композитів на основі поліетилену, поліметілметакрилату, поліпропілену і полікарбонату при використанні як наповнювачів 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 істотними при наповненні полімерів мікрочастинками алюмінію і досягають приблизно 10%.

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

7.Розглянуто питання, що стосуються механізмів теплопровідності в полімерах, наповнених ВНТ. Відзначається, що до основних факторів, що перешкоджають ефективному транспорту фононів, відносяться: нерівномірність розподілу ВНТ в полімері, а також наявність значних термічних опорів як в місці контакту нанотрубок, так і між трубками і полімерною матрицею.

8.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 І 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).

- Juan Gabriel Cevallos, Arthur E. Bergles, Avram Bar Cohen, Peter Rodgers, Satyandra K. Gupta. Polymer Heat Exchangers – History, Opportunities and Challenges. Heat Transfer Engineering. 2012. Vol. 33. P. 1075-1093.
- Stella Jesumathy, M. Udayakumar, S. Suresh. Experimental study of enhanced heat transfer by addition of CuO nanoparticle. Heat Mass Transfer. 2012. Vol. 48. P. 965-978.
- Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T Joen, A. Jacobi. A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks. International Journal of Refrigeration. 2012. Vol. 38. P. 7-26.
- Yuchun Qin, Baoan Li, Shichang Wang. Experimental Investigation of a Novel Polymeric Heat Exchanger Using Modified Polypropylene Hollow Fibers. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. Vol. 51. P. 882-890.
- M.M. Elias, M. Miqdad, I.M. Mahbubul, R. Saidur, M. Kamalisarvestani, M.R. Sohel, Arif Hepbasli, N.A. Rahim, M.A. Amalina. Effect of nanoparticle shape on the heat transfer and thermodynamic performance of a shell and tube heat exchanger. International Communications in Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 44. P. 93-99.
- K.P. Skokov, D.Yu. Karpenkov, M.D. Kuz'min, I.A. Radulov, T. Gottschall, B. Kaeswurm, M. Fries, O. Gutfleisch. Heat exchangers made of polymer – bonded La (Fe, Si)<sub>13</sub>. Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 115. P. 17A941-17A943.
- Dengshan Zhou, Deliang Zhang, Charlie Kong, Paul Munroe, Rob Torrens. Grain and nanoparticle coarsening of an ultrafine structured Cu–5 vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite during isochronal annealing. Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 642. P. 83-91.
- Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.

- 9. А.А. Долинский, Н.М. Фиалко, Р.В. Динжос, Р.А. Навродская Теплофизические свойства полимерных микро- и нанокомпозитов на основе поликарбоната. Промышленная теплотехника. 2015. №2. С.12-19.
- А. А. Долинский, Н. М. Фиалко, Р. В. Динжос, Р. А. Навродская. Влияние методов получения полимерных микро- и нанокомпозитов на их теплофизические свойства. Промышленная теплотехника. 2015. № 4. С. 5-13.
- Y. Yimin, Z. Xiaoliang, G. Kun, S. Rong, X. Jian-bin. The effect of interfacial state on the thermal conductivity of functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filled glass fibers reinforced polymer composites. Composites: Part A. 2015. Vol. 69. P. 49-55.
- P. Davide, Y.X. Zhen, Ch. Meganne, L. Simone, M. Matteo, M. Vittorio, D. Ferruccio, P. Vincenzo. Graphene-based coatings on polymer films for gas barrier applications. Carbon. 2015. P. 1-35.
- T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme, L.C. Brinson. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. Nature. 2008. Vol.3. P. 327-331.
- 14. Wu Chao, Huang Xingyi, Wang Genlin, L. Libing, C. Gan, Li Guangyv, J. Pingkai. Highly Conductive Nanocomposites with Three- Dimensional, Compactly Interconnected Graphene Networks via a Self-Assembly Process. Advanced functional material. 2012. P. 1-8.
- Gun-Ho Kim, Dongwook L, Apoorv Shanker, Lei Shao, Min Sang Kwon, David Gidley, Jinsang Kim, Kevin P. P. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions. Nature Materials. 2014. P. 1-6.
- 16. Rafael Araujo, Maria F. V. Marques, Renato Jonas, Iryna Grafova, Andriy Grafov. Functionalization of Natural Graphite for Use as Reinforcement in Polymer Nanocomposites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2015. Vol. 15. P. 6176-6182.

- Carlos V. Opelt, Daniela Becker, Carlos M. Lepienski, Luiz A.F. Coelho Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites e Carbon nanotubes and aluminum oxide. Composites: Part B. 2015. Vol. 75. P. 119-126.
- 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. 5-13.
- 19. Giovanni A. L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids. Int. J Thermophys. 2008. Vol.29. P.664-677.
- Lindsay L., Broido D.A., Mingo N. Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules. Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 125407/1-125407/7.
- 21. Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. Prog. Polym. Sci. 2011. Vol. 36. P. 914-944.
- H.M., 22. Долинский A.A., Фиалко P.B., P.A. Динжос Навродская Теплофизические свойства низкотеплопроводных полимерных нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Промышленная теплотехника. 2015. № 6. С. 5-16.

## РОЗДІЛ 6

# АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ОСНОВНОГО ТЕПЛООБМІННОГО УСТАТКУВАННЯ СИСТЕМ ГЛИБОКОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ТЕПЛОТИ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ КОТЕЛЬНИХ УСТАНОВОК

Даний розділ присвячено аналізу можливості використання полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів в теплоутилізаційних установках з лимових газів глибоким охолодженням котлоагрегатів комунальної теплоенергетики. При цьому розглядаються теплоутилізаційні системи з водогрійними теплоутилізаторами для нагрівання зворотної тепломережної води, повітрогрійними – для нагрівання дуттьового повітря, а також комбіновані теплоутилізаційні системи з водогрійними і повітрогрійними Особлива теплоутилізаторами. приділяється зіставленню увага характеристик вказаного теплообмінного устаткування з полімерних мікро- і нанокомпозитів та відповідних традиційних аналогів.

6.1. Основні схеми систем глибокої утилізації теплоти газових викидів

6.1.1. Схеми систем глибокої теплоутилізації водогрійним та повітрогрійним теплоутилізаторами

В комунальній теплоенергетиці для глибокого охолодження відхідних димових газів котлоагрегатів зазвичай застосовуються водогрійні та повітрогрійні теплоутилізатори [1-18].

Схема котельної установки, оснащеної системою глибокої теплоутилізації відхідних газів з використанням водогрійного устаткування наводиться на рис. 6.1. Димові гази від котла надходять у водогрійний теплообмінник 2 (теплоутилізатор), де охолоджуються при нагріванні

зворотної тепломережної води системи теплопостачання. Температура цієї води згідно з тепломережним графіком змінюється в межах 30 - 70 °C, що відповідає режиму роботи котла в інтервалі температур t<sub>зв</sub> навколишнього середовища -20 – +8 °C. В умовах зменшення температури  $t_{3B} < 50$  °C відбувається глибоке охолодження відхідних газів нижче температури точки роси водяної пари, що міститься в цих газах. При цьому на теплообмінних поверхнях теплоутилізатора 2 відбувається конденсація водяної пари, тобто реалізується конденсаційний режим його роботи. Утворений В теплоутилізаторі конденсат надходить в конденсатозбірник, а далі в систему його відведення, яка може бути оснащена нейтралізатором конденсату.



Рис. 6.1. Принципова схема котельної установки з водогрійним теплоутилізатором:

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

Конденсація вологи з димових газів відбувається і на поверхнях газовідвідних каналів теплоутилізаційної системи. Утворений конденсат має

кислу реакцію. Його водневий показник pH для газового палива зазвичай змінюється в межах 5 – 6. З огляду на це при проектуванні конденсаційних теплоутилізаційних систем слід передбачати застосування антикорозійних матеріалів для виготовлення теплообмінних поверхонь, корпусів конденсатозбірників, нейтралізаторів конденсату, газовідвідних та конденсатовідвідних каналів тощо [4, 5, 19-24].

Теплоутилізаційна система (рис. 6.1) для запобігання газовідвідних конденсатоутворенню трактах y котельної установки оснащується газопідігрівачем 3, в якому відбувається підсушування охолоджених в теплоутилізаторі димових газів шляхом їх підігрівання. Необхідний рівень даного підігрівання визначається умовами відвернення конденсатоутворення у газовідвідних трактах, включаючи димову трубу.

Схема котельної установки за необхідності може включати водоводяний теплообмінник 4 для нагрівання води системи гарячого водопостачання прямою водою котла.

На рис. 6.2 наводиться схема котельної установки з використанням повітрогрійного теплоутилізатора. Дана схема відрізняється від попередньої (див. рис. 6.1) застосуванням іншого типу власне теплоутилізатора. Охолодження відхідних димових газів котла у повітрогрійному теплоутилізаторі відбувається завдяки нагріванню повітря, що надходить на горіння в котел. У повітрогрійному теплоутилізаторі, як правило, також реалізується глибоке охолодження димових газів при нагріванні повітря з вхідною температурою -20 °C – +8 °C протягом опалювального періоду.

Щодо газопідігрівачів 3, які фігурують у наведених вище схемах на рис. 6.1 і 6.2, то можуть застосовуватися газопідігрівачі різних типів.

На рис. 6.3 представлено схеми котельної установки з водогрійним або газогрійним газопідігрівачем. У першому з вказаних варіантів (рис. 6.3 а) підігрівання димових газів здійснюється прямою водою котла, у другому – димовими газами від котла (рис. 6.3 б).



Рис. 6.2. Принципова схема котельної установки з повітрогрійним теплоутилізатором:

1 – котел; 2 – повітропідігрійний теплоутилізатор; 3 – газопідігрівач; 4 – водоводяний теплообмінник ГВП; 5 – димова труба; 6 – димосос; 7 – збірник конденсату; 8 – вентилятор.



a)



Рис. 6.3. Схема котельної установки із підсушуванням димових газів після теплоутилізатора у водогазовому (а) або газогазовому (б) газопідігрівачах:

1 – котел; 2 – димова труба; 3 – теплоутилізатор; 4 – водогазовий газопідігрівач; 5 – газогазовий газопідігрівач; 6 – регулюючий клапан.

#### 6.1.2. Комбіновані теплоутилізаційні системи

Ефективність систем теплоутилізації димових газів котельних установок, як вже зазначалось, значною мірою визначається глибиною охолодження відхідних димових газів [5, 11]. При зниженні температури димових газів нижче температури точки роси водяної пари, що міститься в газах, відбувається конденсація цієї пари і використання теплоти її конденсації.

При комунальної встановленні за опалювальними котлами теплоенергетики водогрійних теплоутилізаторів з нагріванням зворотної води системи теплопостачання перед надходженням її до котла температура  $t_{3B}$  цієї води протягом опалювального періоду змінюється в межах 30 - 70 °C. При цьому, у номінальному навантаженні котла, що відповідає найбільш холодному періоду року,  $t_{3B} = 70$  °C. За цих умов теплоутилізатор працює в "сухому" режимі без використання теплоти конденсації водяної пари. При підвищенні температури навколишнього середовища, відповідає ЩО зниженню температури води в зворотній магістралі нижче температури точки роси водяної пари ( $t_{3B} < 50^{\circ}$ C), що зазвичай в межах України відповідає  $t_{\rm Hc} < 0^{\circ}$ С, наступає глибоке охолодження димових газів з конденсацією водяної пари. За цих умов забезпечується суттєве підвищення ККД котла.

У разі встановлення за комунальними котлами теплоутилізаторів для нагрівання повітря, що надходить для горіння, конденсаційний режим їхньої роботи зазвичай реалізується в холодний період опалювального періоду, при низькій температурі навколишнього середовища ( $t_{\rm hc} < 0^{\circ}$ C). Саме за цих умов спостерігається значне підвищення ефективності теплоутилізації.

Для реалізації конденсаційного режиму роботи протягом усього опалювального періоду застосовуються схеми комбінованого використання утилізованої теплоти [1-6], в яких після водогрійного теплоутилізатора розміщується ще один теплообмінник, призначений для нагрівання відхідними димовими газами теплоносія, що має більш низьку температуру, ніж зворотна тепломережна вода. Таким теплоносієм може слугувати дуттьове повітря.

Схему теплоутилізаційної установки з комбінованим використанням утилізованої теплоти для нагрівання зворотної тепломережної води та дуттьового повітря наведено на рис. 6.4.

Як видно зі схеми, димові гази від котла 1 надходять у водогрійний теплоутилізатор 2, де частково охолоджуються, підігріваючи зворотну воду системи теплопостачання, і поступають до повітрогрійного теплоутилізатора 3, де доохолоджуються завдяки підігріванню холодного дуттьового повітря. Після поглибленого охолодження у повітропідігрівачі димові гази проходять газопідігрівач, де підігріваються, наприклад, прямою водою котла (див. рис. 6.4 а) або димовими газами від котла (див. рис. 6.4 б) до температури, що забезпечуватиме відсутність конденсатоутворення у газовідвідному тракті котельної установки.

холодний період року водогрійне теплоутилізаційне В самий устаткування експлуатується з недостатньою тепловою ефективністю, без конденсації водяної пари з димових газів, оскільки температура нагріваної в теплоутилізаторі води вища 50 °С. Але саме в цей час температура повітря є найнижчою повітрогрійному теплоутилізаторі i В реалізується конденсаційний режим роботи. В теплий же період опалювального сезону навпаки, більшою тепловою ефективністю характеризується водогрійний теплоутилізатор. Теплопродуктивність повітрогрійного теплоутилізатора при цьому знижується через підвищення температури повітря і зменшення навантаження котла. Загальна теплопродуктивність комбінованої теплоутилізаційної системи зростає у порівнянні з використанням в цій системі лише одного з теплоутилізаторів (водогрійного чи повітрогрійного).



Рис. 6.4. Принципова схема комбінованої теплоутилізаційної установки з водогазовим (а) або газогазовим (б) газопідігрівачем:

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.

При описаному комбінованому використанні утилізованої теплоти водогрійний теплоутилізатор працює в умовах, що відповідають установці лише одиночного теплоутилізатора – водонагрівача (див. рис. 6.1), а повітрогрійний теплоутилізатор експлуатується при більш низьких температурах у порівнянні зі схемою рис. 6.2, де передбачено установку за котлом лише одного повітронагрівача.

6.2. Умови зіставлення характеристик елементів теплоутилізаційних систем з полімерних композитів та традиційно застосовуваних матеріалів

Для розглянутих теплоутилізаційних систем проведено аналіз загальної теплової ефективності та компактності теплообмінних поверхонь їхнього теплоутилізаційного устаткування. Виконувались зіставлення основних теплотехнічних та вартісних показників для систем з використанням мікро- і нанокомпозитів та традиційного устаткування. При цьому розгляду підлягали різні конфігурації теплообмінних поверхонь і застосовувані для їх виготовлення матеріали. А саме: для традиційних систем з одиночними теплоутилізаторами та в комбінованих системах розглядалися:

- водогрійні теплоутилізатори (водонагрівачі), що компонуються із пучків біметалевих оребрених труб (рис. 6.5а), оребрених плоскоовальних труб (рис. 6.5б) та гладких труб (рис. 6.5в);
- повітрогрійні тепло утилізатори (повітронагрівачі) проектувалися з використанням пакетів пластин із нержавіючої сталі (рис. 6.6 а) та пучків труб з інтенсифікаторами теплообміну КТП на їхніх внутрішніх поверхнях (рис. 6.6 б).





а) – оребрених біметалевих труб (основа із вуглецевої сталі, оребрення
із алюмінію);б) – оребрених плоскоовальних труб з нержавіючої сталі;
в) – гладких труб.

Стосовно теплоутилізаційного устаткування з використанням мікро- і нанокомпозитів, то тут в порівняльному аналізі для водогрійних теплоутилізаторів розглядалися пучки гладких труб, а для повітрогрійних – пакети пласких пластин.



Рис. 6.6. Традиційні для теплоутилізаційних систем котельних установок конструкції повітронагрівачів:

а) – з пакетами пластин із нержавіючої сталі;

б) – з пучками труб з кільцевими турбулізаторами потоку КТП.

Перспективність використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для виготовлення елементів теплоутилізаційних установок, що працюють в умовах впливу агресивного конденсату, який утворюється при глибокому

охолодженні димових газів, пов'язана з підвищеною корозійною стійкістю даних композитів. Крім того останні, маючи близькі теплопровідні властивості з традиційними аналогами – корозійностійкими сталями, можуть перевищувати їх за масогабаритними, ціновими показниками тощо.

Зіставлення характеристик теплообмінних поверхонь з полімерних мікро- і нанокомпозитів та традиційних поверхонь проводилися за умови однакових теплогідравлічних режимів роботи теплообмінних апаратів, тобто при тих самих теплопродуктивностях, діапазонах робочих температур і тисків, витратах теплоносіїв тощо. При цьому порівняльний аналіз виконувався в широкому діапазоні зміни навантаження котлоагрегату та значень температур відхідних газів в 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 відповідно навантаження подальшим зниженням ДО температури навколишнього середовища. За цих умов в котельні відповідно зменшується кількість котлів, що працюють.

Основними показниками для порівняння ефективності теплообмінних поверхонь слугували: питома теплопродуктивність *Q*\* (теплопродуктивність на одиницю маси теплообмінної поверхні), відносний об'єм V\* і собівартість  $C^*$ (об'єм i собівартість поверхні нагрівання на одиницю теплопродуктивності) тощо. Вказана питома теплопродуктивність  $Q^*$ характеризує теплову ефективність утилізаторів на одиницю їхньої маси. Відносний об'єм  $V^*$ € важливим показником компактності теплоутилізаційного устаткування. Значення цього показника набуває особливого значення за умови обмежених площ котелень і має враховуватися при проектуванні систем теплоутилізації відхідних газів котельних установок.

Композит, необхідний для того чи іншого елемента теплоутилізаційної установки, вибирався, по-перше, з умови відповідності діапазону робочих температур даного елемента і крім того необхідні теплопровідні властивості композиту знаходились за значеннями теплопродуктивності та компактності теплоутилізаторів, які в рамках ситуації, що розглядається, є визначальними. З огляду на це, в ході досліджень особлива увага приділялася розрахункам теплового стану робочих поверхонь водогрійних і повітрогрійних теплоутилізаторів.

В таблиці 6.1 наводяться вихідні дані для проведення розрахункових досліджень щодо порівняльного аналізу основних теплових та масогабаритних характеристик різних типів водогрійних і повітрогрійних теплоутилізаторів, що входять до теплоутилізаційних установок, наведених на рис. 6.1-6.4.

Таблиця 6.1

Вихідні дані для теплового розрахунку водо- та повітрогрійного теплоутилізаторів

Найменування параметра	Значення
Навантаження котла, %	30 ÷ 100
Теплопродуктивність котла в номінальному режимі, МВт	2,0
Витрата природного газу, м <sup>3</sup> /год	70 ÷ 200
Витрата димових газів, кг/с	$0,3 \div 0,9$
Температура газів на виході з котла в номінальному режимі, °С	157
Коефіцієнт надлишку повітря	1,1
Вологовміст газів на виході з котла, кг /кг с.г.	0,135
Витрата води через котел, кг/с	19
Витрата повітря, кг/с	0,83
Температура зворотної води, °С	30 ÷ 70
Температура навколишнього середовища, °С	-20 ÷ +10
Розрахункова температура повітря для системи опалення, °С	-20
Розрахунковий перепад температур для системи опалення $\Delta t_{o}$ , °С	25
ККД котла без теплоутилізаторів за нижчою теплотою згоряння палива, %	92 - 94

При проведенні досліджень розглядалися також ситуації, коли температура відхідних газів у номінальному режимі  $t_r^{\text{H}}$  відрізнялась від вказаної в табл. 6.1 і змінювалась в діапазоні 150 ÷ 250 °C. Дані рівні температур відповідають котлам, наявним в експлуатації комунальної теплоенергетики України. Частина з цих котлів, в яких  $t_r^{\text{H}} > 200$  °C, є недостатньо ефективними.

6.3. Порівняльний аналіз характеристик теплообмінних поверхонь з полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів та традиційних теплообмінників

6.3.1. Водогрійні теплоутилізатори

При проведенні досліджень водогрійних теплоутилізаторів розглядалися поверхні теплообміну, наведені на рис. 6.5. При цьому, для трубних пучків застосовувалися труби з внутрішнім діаметром 25 мм. Товщина стінок сталевих труб та з полімерних композитів становила 3,5 мм. Висота оребрення біметалевих труб дорівнювала 11 мм, а міжреберний крок – 3,5 мм. Геометричні параметри плоско-овальних труб приймались згідно з [25].

Щодо застосовуваних полімерних композитів, то їхні коефіцієнти теплопровідності варіювались при розрахунках в діапазоні 0,2 – 30 Вт/(м·К). Перше з вказаних значень відповідає коефіцієнту теплопровідності ненаповненої полімерної матриці, друге – нержавіючої сталі. При цьому як базові у порівняльному аналізі розглядалися значення λ полімерних композитів 1; 5 і 30 Вт/(м·К).

Для вибору відповідного полімерного композиту проведено визначення максимальної температури поверхні водогрійного теплоутилізатора з

використанням гладкотрубного пучка. Результати розрахунків при різних значеннях теплопровідності матеріалу наведено на рис. 6.7.



Рис. 6.7. Залежність максимальної температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні теплообміну водонагрівача від температури  $t_{r}^{\text{H}}$  відхідних газів котла в номінальному режимі котла при застосуванні поверхонь теплообміну із полімерних композитів з різними коефіцієнтами теплопровідності:

 $1 - \lambda = 30$  Bt/(м·K), 2 - 5 Bt/(м·K), 3 - 1 Bt/(м·K), 4 - ненаповнений полімер –  $\lambda = 0.2$  Bt/(м·K).

Як свідчать результати розрахунків, максимальні значення температури поверхні стінок водогрійних теплоутилізаторів з полімерних композитів є відносно невисокими і близькими до температури нагріваної води. Для всіх

типів теплоутилізаторів має місце незначне зростання максимальної температури теплообмінної поверхні зі збільшенням рівня температури  $t_r^{\text{H}}$ . Однак, в діапазоні зміни температури димових газів в номінальному режимі від 150 до 200 °C вказані максимальні температури не перевищують 75 °C. За цих умов вибір полімерних композиційних матеріалів має здійснюватися з елементів їх типоряду, що належать до групи A (див. табл. 5.8.). Як видно, заданим значенням  $\lambda = 1$  і 5 Вт/(м·К) відповідає поліетилен, наповнений 2,1% та 2,8% мікрочастинок алюмінію, а величині  $\lambda = 30$  Вт/(м·К) – поліметилметакрилат, наповнений 2,8% ВНТ.

З урахуванням теплофізичних властивостей вказаних композиційних матеріалів проведено дослідження питомої теплопродуктивності  $Q^*$  відносних об'єму  $V^*$  і собівартості  $C^*$  водогрійних теплоутилізаторів. В ході досліджень моделювалися різні навантаження котла (від 30 до 100 %) за тепломережним графіком котельні згідно з температурою навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$ . Характерні результати виконаних розрахункових досліджень наводяться на рис. 6.8 – 6.14.

Рис. 6.8 ілюструє залежність питомої теплопродуктивності водогрійних теплоутилізаторів від режиму роботи котла, що відповідає температурам навколишнього середовища -20 – +10°С протягом опалювального періоду. Як видно, характер залежності  $Q^* = f(t_{\rm hc})$  має спільні особливості для всіх розглянутих типів водогрійних теплоутилізаторів. А саме, при підвищенні t<sub>нс</sub> від -20°С до -5°С величина Q\* зменшується, що зумовлено зниженням навантаження котла до 50%. При  $t_{\rm Hc} \approx -5^{\circ}{\rm C}$  має місце різке зростання питомої теплопродуктивності теплоутилізаторів завдяки переводу котла в номінальний режим роботи і відповідному зростанню витрати і температури вході В теплоутилізатор. Подальше підвищення димових газів на температури  $t_{\rm hc}$  призводить до зниження величини  $Q^*$  через зменшення навантаження котла. Слід зазначити, що інтенсивність вказаного зниження *Q*\* суттєво відрізняється для різних типів утилізаторів.



Рис. 6.8. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  водонагрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm Hc}$  при застосуванні поверхонь теплообміну з різними пучками труб:

*1-3* – із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К)); *4* – із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К)); *5* –біметалевих оребрених труб ( $\lambda = 200$  Вт/(м·К) для алюмінію і  $\lambda = 40$  Вт/(м·К) для вуглецевої сталі); *6*, *7* – гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30$  Вт/(м·К)).

Дані, наведені на рис. 6.8, свідчать також, що найбільші значення питомої теплопродуктивності  $Q^*$  в усьому діапазоні зміни температури  $t_{\rm hc}$ відповідають теплоутилізатору з полімерного композиційного матеріалу, коефіцієнт теплопровідності якого дорівнює 30 Вт/(м·К). Найнижчими значеннями  $Q^*$  характеризуються теплоутилізатори, що компонуються гладкотрубними пучками з нержавіючої сталі. При цьому величини  $Q^*$  для вказаних теплоутилізаторів відрізняються приблизно в 2 - 7 разів.

Згідно з одержаними даними, питома теплопродуктивність  $Q^*$  для теплоутилізаторів з усіх розглянутих полімерних композитів ( $\lambda = 30$ ; 5; 1 Вт/(м·К)), включаючи ненаповнений композит ( $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К) є вищою, ніж для теплоутилізаторів з нержавіючої сталі (гладкотрубні та оребрені пучки), що пов'язано з її високою питомою вагою.

Теплоутилізатори з біметалевих оребрених труб характеризуються суттєво вищими значеннями *Q*\* ніж теплоутилізатори з нержавіючої сталі. Це зумовлено високою тепловою ефективністю біметалевих труб та їх меншою питомою вагою.

Слід відмітити, для водогрійних теплоутилізаторів досить великі значення  $Q^*$  мають місце як при високих, так і при низьких рівнях температури  $t_{\rm hc}$ .

Звертає на себе увагу той факт, що відмінності у значеннях питомої теплопродуктивності  $Q^*$  для полімерних композитів з  $\lambda = 30$  Bt/(м·K) та 5 Bt/(м·K) є незначними і не перевищують 7 %. Це пояснюється відносно невеликим термічним опором стінки теплоутилізатора з полімерного матеріалу у порівнянні з термічним опором тепловіддачі димових газів.

Таким чином, як показали проведені дослідження, за таким важливим показником теплової ефективності як питома теплопродуктивність водогрійні теплоутилізатори з полімерних композитів мають суттєві преваги над теплоутилізаторами з нержавіючої сталі.

На рис. 6.9 наведено залежність відносного об'єму водогрійних теплоутилізаторів від температури навколишнього середовища. Як видно, ці

залежності мають якісно однаковий характер для різних типів теплоутилізаторів. При цьому даний характер є протилежним тому, що має місце для залежності  $Q^* = f(t_{\rm hc})$ .



Рис. 6.9. Залежність відносного об'єму  $V^*$  водонагрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$  при застосуванні поверхонь теплообміну з різними пучками труб:

*1-3* – із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5* – біметалевих оребрених труб ( $\lambda = 200 \text{ Bt/(M·K)}$ ) для алюмінію і  $\lambda = 40 \text{ Bt/(M·K)}$  для вуглецевої сталі); *6*, *7* – гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Наведені на рис. 6.9 дані свідчать про те, що найбільшою компактністю (найменшими значеннями  $V^*$ ) характеризуються пучки біметалевих труб. Дещо поступаються їм за компактністю пучки з плоскоовальними трубами з нержавіючої сталі. Величини  $V^*$  для гладкотрубних пучків з нержавіючої сталі та всіх розглянутих полімерних композитів відрізняються несуттєво та приблизно в три рази перевищують відповідні значення для пучків біметалевих труб.

Щодо пучків труб з ненаповненого полімеру, то вони є найбільш габаритними і менш компактними, ніж відповідні пучки з полімерних композитів в 1,6 – 2,5 рази.

За результатами виконаних досліджень можна зробити висновок, що водогрійні теплоутилізатори з полімерних композитів за компактністю поступаються теплоутилізаторам з оребрених труб. Ця обставина має враховуватися при проектуванні теплоутилізаційних систем в котельнях, обмежених за площею.

Рис. 6.10 ілюструє залежність питомої теплопродуктивності водогрійного теплоутилізатора  $Q^*$  від температури відхідних газів котла в номінальному режимі  $t_r^{\text{H}}$ . Як видно, для всіх поверхонь теплообміну величина  $Q^*$  суттєво зростає з підвищенням температури  $t_r^{\text{H}}$ , що зумовлено збільшенням температурного напору між нагріваною водою і димовими газами та зростанням швидкості останніх. Вказане зростання  $Q^*$  є найбільш значним для трубних пучків з полімерних композитів. Так, для композиту з  $\lambda = 30 \text{ Вт/(M·K)}$  при підвищенні температури  $t_r^{\text{H}}$  від 150 до 200 °С величина  $Q^*$  збільшується в 2,6 рази.

Щодо ранжування розглянутих поверхонь теплообміну за величиною  $Q^*$ , то в усьому діапазоні зміни значень  $t_r^{\text{H}}$  воно залишається таким же, як і для залежності  $Q^* = f(t_{\text{Hc}})$  на рис. 6.8. Тобто для всіх значень  $t_r^{\text{H}}$  найбільшою тепловою ефективністю за параметром  $Q^*$  характеризуються трубні пучки з полімерних композитів ( $\lambda = 1 - 30$  Вт/(м·К)), дещо нижчою – пучки з

біметалевих труб, гладкотрубні пучки з ненаповненого полімеру та пучки з оребрених плоскоовальних труб. Теплова ефективність є найнижчою для гладкотрубних пучків із нержавіючої сталі.



Рис. 6.10. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  водонагрівача від температури відхідних газів  $t_r^{\text{H}}$  у номінальному режимі котла при застосуванні поверхонь теплообміну з різними пучками труб:

*1-3* – із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5* – біметалевих оребрених труб ( $\lambda = 200 \text{ Bt/(M·K)}$ ) для алюмінію і  $\lambda = 40 \text{ Bt/(M·K)}$  для вуглецевої сталі); *6*, *7* – гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).



Рис. 6.11. Залежність відносного об'єму  $V^*$  водонагрівача від температури відхідних газів  $t_r^{\text{H}}$  у номінальному режимі котла при застосуванні поверхонь теплообміну з різними пучками труб:

1-3 – із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К)); 4 – із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К)); 5 – біметалевих оребрених труб (з  $\lambda = 200$ Вт/(м·К) – для алюмінію і  $\lambda = 40$  Вт/(м·К) – для вуглецевої сталі); 6, 7 – гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30$  Вт/(м·К)). На рис. 6.11 наведено залежність відносного об'єму  $V^*$  водогрійного теплоутилізатора від температури відхідних газів котла  $t_r^{H}$  у номінальному режимі. Як свідчать одержані дані, об'єм  $V^*$  при зростанні температури  $t_r^{H}$  зменшується, тобто теплоутилізатори стають більш компактними. При цьому вказане зменшення є тим більшим, чим нижче рівень температур димових газів  $t_r^{H}$  у номінальному режимі.

Важливим є також те, що відносний об'єм  $V^*$  для гладкотрубних пучків з полімерних композитів та нержавіючої сталі більш чутливий до зміни температури  $t_r^{\text{H}}$ . Так, якщо при зростанні температури  $t_r^{\text{H}}$  від 150 до 170 °C величина  $V^*$  зменшується для полімерного композита з  $\lambda = 30$  BT/(м·K) на 6,5 \*10<sup>6</sup> м<sup>3</sup>/MBT, то для пучків з біметалевими трубами – лише на 1,7 \*10<sup>6</sup> м<sup>3</sup>/MBT.

З рис. 6.11 видно також, що в усьому досліджуваному діапазоні температур  $t_r^{\text{H}}$  співвідношення значень  $V^*$  для різних теплообмінних поверхонь відповідає співвідношенню для залежності  $V^* = f(t_{\text{Hc}})$  на рис. 6.9.

Рис. 6. 12, 6. 13 ілюструють результати виконаних досліджень щодо вартісних показників водогрійних теплоутилізаторів. На рис. 6.12 наводиться залежність  $C^* = f(t_{\rm Hc})$  відносної собівартості розглянутих теплообмінних поверхонь різного типу від навантаження котла відповідно до температур навколишнього середовища  $t_{\rm Hc}$ .

Рис. 6.13 ілюструє залежність відносної собівартості досліджуваних теплообмінних поверхонь водогрійних теплоутилізаторів  $C^*$  від температури відхідних димових газів котла в номінальному режимі  $t_r^{\text{H}}$ .

Як видно з рис. 6.12 характер залежності  $C^* = f(t_{\rm hc})$  якісно однаковий з залежністю  $V^* = f(t_{\rm hc})$ . Щодо ранжування теплообмінних поверхонь за показником  $C^*$ , то найвища відносна вартість  $C^*$  є для гладкотрубних пучків з нержавіючої сталі, дещо нижчою – для пучків оребрених плоско-овальних труб, ще нижчою – для пучків біметалевих труб (сталева основа – оребрення



Рис. 6.12. Залежність відносної собівартості  $C^*$  водонагрівача при номінальній температурі відхідних газів  $t_{\Gamma}^{H} = 156,8$  °C від температури навколишнього середовища  $t_{Hc}$  при застосуванні поверхонь теплообміну з різними пучками труб:

*1-3* – із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К)); *4* – із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К)); *5* – біметалевих оребрених труб ( $\lambda = 200$  Вт/(м·К) для алюмінію і  $\lambda = 40$  Вт/(м·К) для вуглецевої сталі); *6*, *7* – гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30$  Вт/(м·К)).



Рис. 6.13. Залежність відносної собівартості  $C^*$  водонагрівача від температури  $t_{\Gamma}^{H}$  відхідних газів котла в номінальному режимі при застосуванні поверхонь теплообміну із нанокомпозитів з різними коефіцієнтами теплопровідності:

$$1 - \lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}, 2 - 5 \text{ Bt/(M·K)}, 3 - 1 \text{ Bt/(M·K)}, 4 - 0.2 \text{ Bt/(M·K)}.$$

з алюмінію), і найнижчою – для гладкотрубних пучків з полімерних композиційних матеріалів та ненаповненого полімеру. При цьому, слід відзначити факт суттєво нижчої (більш ніж у 3 рази) собівартості *C*\* для гладкотрубних пучків з полімерних композитів у порівнянні з пучками з нержавіючої сталі.

Стосовно ранжування теплообмінних поверхонь з полімерних композитів за показником *C*\*, то згідно з одержаними даними зі збільшенням коефіцієнта теплопровідності композиту, а відтак і порівняно дороговартісного наповнювача, відносна вартість поверхні зростає.

Як видно, для всіх розглянутих теплообмінних поверхонь собівартість  $C^*$  знижується зі зростанням температури  $t_r^{H}$  від значень 240...750 тис. грн/МВт до значень 142...452 тис. грн/МВт, тобто приблизно у 1,7 рази.

### 6.3.2. Повітрогрійні теплоутилізатори

В ході досліджень розгляду підлягали (див. рис.6.6) традиційно використовувані повітрогрійні теплообмінники з нержавіючої сталі: пакети пластин та пучки труб з кільцевими турбулізаторами потоку (КТП) при течії повітря всередині труб, а димових газів – в міжтрубному просторі. Крім того, досліджувалися пакети пластин з полімерних мікро- і нанокомпозитів. Товщина пластин з нержавіючої сталі становила 2 мм, з композитів – 4 мм. Для трубних пучків використовувалися труби з зовнішнім діаметром 31 мм і внутрішнім 25 мм. Застосовувані пучки труб з КТП забезпечували збільшення коефіцієнту тепловіддачі з боку нагріваного повітря приблизно в 1.7 разів порівняно з гладкими трубами.

Щодо вибору композиційних матеріалів повітрогрійних теплоутилізаторів, то як і для водогрійних апаратів базовими значеннями у розрахункових дослідженнях приймалися значення  $\lambda$  полімерних композитів 1; 5 і 30 Вт/(м·К). Ці значення покладено в основу створення відповідних композитів із заданою величиною  $\lambda$ . Для вибору полімерної матриці та

наповнювачів композитів проведено визначення максимальних робочих температур вказаних поверхонь. Результати розрахункових досліджень наведено на рис. 6.14. При цьому дані на рис. 6.14 б розраховані для вдвічі більшої площі теплообмінної поверхні, ніж на рис. 6.14 а, що відповідає підвищенню максимальної кінцевої температури нагріваного повітря від 110°C до 160 °C.



Рис. 6.14. Залежність максимальної температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні теплообміну пластинчатого повітронагрівача із нанокомпозитів від температури  $t_{\text{г}}^{\text{н}}$  відхідних газів котла в номінальному режимі при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності її матеріалу а) для температур нагрівання повітря  $t_{\text{п}}$  до 110 °C (а) та 160 °C (б);

 $1 - \lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}, 2 - 5 \text{ Bt/(M·K)}, 3 - 1 \text{ Bt/(M·K)}, 4 - 0.2 \text{ Bt/(M·K)}.$ 

Отримані дані свідчать про те, що вказана максимальна температура суттєво зростає зі збільшенням температури відхідних димових газів котла в номінальному режимі. У розглянутих умовах  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  змінюється від 103 до 189 °C при підвищенні температури  $t_{\text{r}}^{\text{н}}$  від 150 до 250 °C.

Щодо вибору полімерних матриць для композиційних матеріалів, то як зазначалося, вона визначається максимальною температурою експлуатації полімеру. Остання становить 115 °C для поліетилена і поліметилметакрилата, 155 °C - для поліпропілена і 195 °C - для полікарбоната. Тобто при значеннях температури  $t_{nob}^{max}$ , що не перевищують 115 °C, як полімерну матрицю доцільно обирати поліетилен або поліметилметакрилат, при 115 °C <  $t_{nob}^{max} \le 155$  °C – поліпропілен, а при  $t_{nob}^{max} > 155$  °C – полікарбонат. Як видно з рисунків, вказаним діапазонам зміни  $t_{nob}^{max}$  відповідають певні діапазони температур  $t_r^{H}$ .

Згідно з даними, наведеними на рис. 6.14 а, для полімерного композиту з  $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$  слід застосовувати полімерну матрицю з поліетилену або поліметилметакрилату при 150 °C  $\leq t_r^{\text{H}} \leq 160 \text{ °C}$ ; в діапазоні температур 160 °C  $< t_r^{\text{H}} < 210 \text{ °C} -$  полімерну матрицю з поліпропілену і для  $t_r^{\text{H}} > 210 \text{ °C}$ матрицю з полікарбонату.

Для розглянутих умов температура повітря в теплоутилізаторі підігрівається до рівня  $t_{\pi} < 110^{\circ}$ С. При збільшенні площі теплообмінної поверхні повітрогрійного теплоутилізатора, що відповідає більш високому рівню підігрівання повітря, діапазони  $t_{r}^{H}$ , що відповідають зонам доцільного застосування певних полімерних матриць, навпаки, зміщуються в область менших величин (див. 6.20 б). Тобто, при високих рівнях підігрівання повітря  $(t_{\pi} < 160^{\circ}$ С) для теплообмінних поверхонь теплоутилізаторів із нанокомпозиційних матеріалів повинні застосовуватись матриці з більш високими допустимими робочими температурами. Одержані дані щодо максимальних значень робочих температур теплообмінних поверхонь повітронагрівачів свідчать, що для розглянутих умов можуть застосовуватися полімерні матриці поліетилену та поліпропілену або полікарбонату.

За результати виконаних розрахунків можна здійснювати вибір композиційного матеріалу для повітрогрійних теплоутилізаторів. Так, при  $t_r^{\text{H}} < 155 \text{ °C}$  композити з заданими значеннями  $\lambda$  мають вибиратися з групи А типоряду, при  $155 \text{ °C} \leq t_r^{\text{H}} < 200 \text{ °C} - 3$  групи В і при  $t_r^{\text{H}} \geq 200 \text{ °C} - 3$  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.

З використанням відповідних мікро- і нанокомпозитів згідно з наведеними умовами зіставлення характеристик досліджуваних поверхонь теплообміну (див. розд. 6.1.3) проведено дослідження щодо аналізу теплової ефективності повітрогрійних теплоутилізаторів. Моделювалися ситуації при різних навантаженнях котла, що відповідають певним температурам навколишнього середовища протягом опалювального періоду, та при різних значеннях температури димових газів котла в номінальному режимі.

На рис. 6.15 наведено залежність  $Q^* = f(t_{\rm hc})$  для розглянутих теплообмінних поверхонь повітрогрійного теплоутилізатора. Як видно, питома теплопродуктивність теплоутилізаторів із поверхнями нагріву з полімерних композиційних матеріалів суттєво (більш ніж в 2,8 рази) перевершує відповідний показник для поверхонь з нержавіючої сталі в усьому діапазоні навантажень котла. Це пов'язано значною мірою з низькою питомою вагою полімерних композитів, яка більш ніж в 6 разів менша питомої ваги нержавіючих сталей. Звертає на себе увагу той факт, що зміна коефіцієнта теплопровідності композитів в діапазоні  $\lambda = 1...30$  BT/(м·K) має незначний вплив на питому теплопродуктивність утилізатора теплоти.



Рис. 6.15. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  повітронагрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm Hc}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

пакети пластин: 1-3 –із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 4 –із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 5, 6 – пакети пластин та пучки труб з КТП із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).
Остання знижується менш ніж на 5 % при зменшенні  $\lambda$  в указаному діапазоні. Це пов'язано з тим, що в повітрогрійних теплоутилізаторах роль термічного опору теплопровідності стінки теплообмінної поверхні в процесі теплопередачі є ще менш суттєвою, ніж у водогрійних теплоутилізаторів через відносно великі значення термічного опору тепловіддачі як з боку димових газів, так і нагріваного повітря. Щодо ненаповнених полімерів, то, як слідує з отриманих даних, їх застосування також забезпечує значне підвищення питомої теплопродуктивності теплоутилізаторів в порівнянні з традиційним використанням поверхонь з нержавіючих сталей.

Звертають на себе увагу також певні відмінності в характері залежності  $Q^* = f(t_{\rm hc})$  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  $t_{\rm hc}$ . Що ж до повітрогрійних теплоутилізаторів, то за низьких  $t_{\rm hc}$  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.

Рис. 6. 16 ілюструє картину зміни відносного об'єму  $V^*$  повітрогрійних теплоутилізаторів залежно від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$ . Згідно з наведеними даними, відносний об'єм теплоутилізаторів із розглянутих полімерних мікро- і нанокомпозитів виявляється помітно більшим, ніж у випадку пластинчатих теплоутилізаторів із нержавіючої сталі, і близьким (але меншим) за величиною до ситуації використання пучків труб з КТП. Тобто за компактністю теплоутилізаційного обладнання пластинчаті теплообмінники з полімерних композитів у розглянутих умовах дещо програють традиційним пластинчатим теплообмінникам з нержавіючої сталі і зіставні за цим показником з пучками труб з КТП.

На рис. 6.17 для розглянутих типів теплообмінних поверхонь наведено залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  від номінальної температури  $t_r^{\text{H}}$  відхідних газів. Як видно, значення  $Q^*$  лінійно зростає з підвищенням

температури  $t_{r}^{H}$ . При цьому для теплообмінних поверхонь з полімерних композитів має місце більша чутливість  $Q^*$  до зміни температури  $t_{r}^{H}$ .



Рис. 6.16. Залежність відносного об'єму V\* повітронагрівача від температури навколишнього середовища t<sub>нс</sub> при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

пакети пластин: 1-3 –із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 4 –із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 5, 6 – пакети пластин та пучки труб з КТП із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).



Рис. 6.17. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  повітронагрівача від температури відхідних газів  $t_r^{\text{н}}$  у номінальному режимі котла при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

пакети пластин: 1-3 –із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 4 –із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 5, 6 – пакети пластин та пучки труб з КТП із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Залежність відносного об'єму повітрогрійного теплоутилізатора від температури відхідних газів котла в номінальному режимі для різних теплообмінних поверхонь ілюструє рис. 6.18.



Рис. 6.18. Залежність відносного об'єму V\* повітронагрівача від температури відхідних газів  $t_{\Gamma}^{H}$  у номінальному режимі котла при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5*, *6* – пакети пластин та пучки труб з КТП із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Згідно з наведеними на рис.6.18 результатами величина  $V^*$  суттєво знижується при збільшенні температури  $t_r^{\text{H}}$ . При цьому співвідношення значень  $V^*$  для різних теплообмінних поверхонь залишається незмінним в усьому діапазоні температур  $t_r^{\text{H}}$ .

Одержані результати розрахункових досліджень вказують на велику перспективність використання повітрогрійних теплообмінників із нанокомпозитів в системах теплоутилізації котельних установок, оскільки за питомою теплопродуктивністю вони значно перевищують традиційні аналоги, а за компактністю кращі за пучки труб з КТП та практично співмірні при використанні пакетів пластин. Таким чином, застосування полімерних композитів для виготовлення повітрогрійних теплоутилізаторів є особливо перспективним з огляду на високу теплову ефективність таких утилізаторів та цілком задовільну компактність.

Наведені на рис. 6.15 - 6.18 результати розрахункових досліджень щодо відносних показників теплової ефективності  $Q^*$  та компактності  $V^*$ повітрогрійних теплоутилізаторів стосувались їх одиночного використання в теплоутилізаційних схемах згідно з рис. 6.2. При комбінованому використанні утилізованої теплоти відхідних газів котла повітрогрійний теплоутилізатор (див. рис. 6.4) встановлюється після водогрійного теплоутилізатора. У цьому разі тепловий потенціал димових газів на вході в повітропідігрівач є нижчим у порівнянні з використанням в системі теплоутилізації лише повітронагрівача. Це зумовлює одержання при експлуатації більш низькі значення питомої теплопродуктивності  $Q^*$  та вищі значення відносного об'єму  $V^*$ .

На рис. 6.19, 6.20 наведено розрахункові дані щодо вказаних показників  $Q^*$  та  $V^*$  в залежності від режиму роботи котла згідно з температурою навколишнього середовища для повітрогрійного теплоутилізатора при комбінованій схемі використання утилізованої теплоти відхідних газів.



Рис. 6.19. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  повітропідігрівача комбінованої системи від температури навколишнього середовища  $t_{\rm Hc}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну повітропідігрівача:

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 4 – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 5 – пакети пластин із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).



Рис. 6.20. Залежність відносного об'єму *V*\* повітропідігрівача комбінованої системи від температури навколишнього середовища *t*<sub>нс</sub> при застосуванні різних поверхонь теплообміну повітропідігрівача:

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5* – пакети пластин із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·°C)}$ ).

При проведенні розрахунків розглядалися ті ж самі поверхні теплообміну, що і при одиночному використанні повітронагрівачів, а саме:

традиційні поверхні повітронагрівачів компонувались з пакетів пластин з нержавіючої сталі, а пропоновані поверхні — із пакетів пластин на основі нанокомпозитів.

Як видно з одержаних даних, характер залежностей  $Q^* = f(t_{\rm hc})$  та  $V^* = f(t_{\rm hc})$  для повітронагрівачів комбінованої схеми відповідає характеру при їх одиночному використанні. Відмінності спостерігаються лише у абсолютних значеннях показників  $Q^*$  та  $V^*$ . Так питома теплопродуктивність  $Q^*$  для повітронагрівача комбінованої схеми для усіх розглянутих поверхонь у 1,3-1.5 разів менша за відповідний показник при некомбінованому використанні утилізованої теплоти. Щодо відносного об'єму  $V^*$ , то його значення відповідно зростає за умови встановлення повітронагрівача після водогрійного теплоутилізатора.

Така зміна показників  $Q^*$  та  $V^*$  вказує на зниження теплової ефективності та погіршенні компактності повітропідігрівачів комбінованої схеми при зростанні загальних показників (з урахуванням водогрійного теплоутилізатора) при використанні даної схеми. Дана обставина підвищує ефективність використання нанокомпозитів для виготовлення повітронагрівачів, оскільки їхня питома теплопродуктивність у 3-3,5 разів вища у порівнянні з традиційно застосовуваними аналогами.

На основі одержаних результатів виконано оцінювання відносних вартісних показників C\* теплообмінних поверхонь із нанокомпозитів повітрогрійних теплоутилізаторів котельних установок. Ці показники суттєво залежать від режиму роботи котла протягом періоду опалення, типу застосовуваної полімерної матриці та виду і вмісту наповнювачів композиту, що відповідають заданим коефіцієнтам теплопровідності λ.

На рис. 6.21 наведено дані щодо залежності собівартості  $C^*$  від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$  при номінальній температурі відхідних газів  $t_{\rm r}^{\rm H} = 157$  °C, підігріванні повітря до 110°C і застосуванні вибраних для проведення досліджень нанокомпозиційних матеріалів. Як видно з отриманих даних, собівартість  $C^*$  теплообмінних поверхонь (пакетів

пластин) одиночних повітрогрійних теплоутилізаторів із нанокомпозиційних матеріалів більш ніж на порядок менша значень цього показника для традиційних теплоутилізаторів-повітронагрівачів (пакетів пластин та трубних пучків з КТП з нержавіючої сталі).



Рис. 6.21. Залежність відносної собівартості  $C^*$  одиночного повітронагрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$  при номінальній температурі відхідних газів  $t_{\rm r}^{\rm H} = 157$  °C і застосуванні різних поверхонь теплообміну:

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5*, *6* – пакети пластин та пучки труб з КТП із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Рис. 6.22 ілюструє дані щодо відносної собівартості  $C^*$  теплообмінної поверхні із нанокомпозитів вказаного одиночного повітронагрівача при роботі в режимі з мінімальним навантаженням котла (при  $t_{\rm hc} = 10$  °C). Як видно з отриманих даних, в повітронагрівачах із полімерних композиційних матеріалів значення  $\lambda$  незначно впливає на величину відносної собівартості C\*.



Рис. 6.22. Відносна собівартість *С*\* одиночних повітронагрівачів при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

1, 2 – пакети пластин і трубні пучки з КТП із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30$  Вт/(м·К)); 3, 4, 5 – пакети пластин з нанокомпозитів, при  $\lambda = 30$ , 5, 1 Вт/(м·К); 6 – пакети пластин з ненаповненого полімеру.

Більш суттєвий вплив на вартісні показники теплообмінної поверхні із нанокомпозитів має значення температури відхідних газів  $t_r^{H}$  у номінальному режимі роботи котла. На рис. 6.23 наведено залежність відносної собівартості  $C^*$  одиночного повітронагрівача із нанокомпозитів та у складі комбінованої

теплоутилізаційної системи від температури  $t_{\Gamma}^{H}$  відхідних газів в номінальному режимі котла при нагріванні повітря до 110°C для різних значень теплопровідності композитів та полімерних матриць.



Рис.6.23. Залежність від температури  $t_{\Gamma}^{H}$  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 Bt/(м·K); 4-6, 11 –  $\lambda$  = 5 Bt/(м·K); 7-9, 12 –  $\lambda$  = 1 Bt/(м·K); 13 – ненаповнена матриця з  $\lambda$  = 0,2 Bt/(м·K).

Як видно з наведених даних, використанню одиночних повітрогрійних теплоутилізаторів відповідають суттєво менші величини С\*, ніж тепло

утилізаторам у складі комбінованої теплоутилізаційної установки через значно нижчі рівні температур димових газів на вході в теплоутилізатор комбінованої системи. Згідно з одержаними даними залежність  $C^* = f(t_{\Gamma}^{\text{H}})$  для одиночного повітрогрійного теплоутилізатора характеризується наявністю ефектів різкої зміни величини  $C^*$  при певних значеннях температури  $t_{\Gamma}^{\text{H}}$  (рис. 14). Це пов'язано з переходом при даних рівнях  $t_{\Gamma}^{\text{H}}$  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.

### 6.4. Висновки за розділом

1. Проведено дослідження ефективності використання в теплоутилізаційних установках різного типу водогрійних та повітрогрійних теплоутилізаторів з мікро- і нанокомпозитів.

2. За значеннями максимальної температури робочих поверхонь запропонованих теплоутилізаторів здійснено вибір полімерних матриць та наповнювачів із мікро- та нанокомпозитів в залежності від температури відхідних газів котла.

– для водогрійних теплоутилізаторів вибір полімерних композиційних матеріалів має здійснюватися з елементів їх типоряду, що належать до групи А;

– для повітрогрійних теплоутилізаторів при  $t_r^{\text{H}} < 155 \,^{\circ}\text{C}$  композити з заданими значеннями  $\lambda$  мають вибиратися з групи А типоряду, при  $155 \,^{\circ}\text{C} \le t_r^{\text{H}} < 200 \,^{\circ}\text{C}$  – з групи В і при  $t_r^{\text{H}} \ge 200 \,^{\circ}\text{C}$  – 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.

3. Виконано порівняльний аналіз традиційних теплоутилізаторів та запропонованих конструкцій з нанокомпозиційних матеріалів за такими теплопродуктивність основними показниками, як: питома Q\*(теплопродуктивність на одиницю маси), відносний об'єм V\* (об'єм на одиницю теплопродуктивності) та відносна собівартість С\* (собівартість на коефіцієнтів теплопродуктивності) поверхонь для одиницю цих теплопровідності композитів  $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К). Показано, що:

– водогрійні теплоутилізатори з полімерних композитів мають суттєві переваги над усіма розглянутими традиційними аналогами за питомою теплопродуктивністю  $Q^*$  та відносною собівартістю  $C^*$ . За відносним об'ємом  $V^*$  запропоновані теплоутилізатори поступаються аналогам з

оребреними поверхнями нагрівання та зіставні за цим показником при використанні гладких труб з нержавіючої сталі;

- повітрогрійні пластинчаті теплоутилізатори з полімерних композитів теплопродуктивністю  $Q^*$ характеризуються найвищою питомою та собівартістю *C*\*, За  $V^*$ найнижчою показником компактності теплоутилізатори з композитів дещо програють традиційним пластинчатим теплообмінникам з нержавіючої сталі і зіставні за цим показником з пучками труб з КТП.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Пресич Г.А., Новаковский М.А., Гнедаш Г.А., Шевчук С.И., Сбродова Г.А. Комбинированные теплоутилизационные системы котлов с повышенным влагосодержанием отходящих газов. *Технологические системы*. 2016. № 4 (77). С. 94-103.
- Фиалко Н.М., Степанова А.И., Навродская Р.А., Новаковский М.А. Анализ эффективности котельной установки с комбинированной теплоутилизационной системой при различных режимах работы котла. Промышленная теплотехника. 2017. № 1. С. 33-39.
- Фиалко Н. М., Степанова А. И., Навродская Р. А., Гнедаш Г. А. Эффективность элементов комбинированной теплоутилизационной системы для подогрева воды и дутьевого воздуха котельной установки. Промышленная теплотехника. 2015. Т. 37. № 5. С. 75-84.
- Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Гнедаш Г.А., Пресич Г.А., Степанова А.И., Шевчук С.И. Повышение эффективности котельных установок коммунальной теплоэнергетики путем комбинированного использования теплоты отходящих газов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2014. № 15. С. 126-129.
- Долинский А. А., Фиалко Н. М., Навродская Р. А., Гнедаш Г. А. Основные принципы создания теплоутилизационных технологий для котельных малой теплоенергетики. Промышленная теплотехника. 2014. № 4. С. 27-36.
- Гнєдаш Г. О. Енергоощадні комбіновані водо-повітрогрійні теплоутилізаційні системи для котлів комунальної теплоенергетики: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.0. ІТТФ НАН України. Київ. 2014. 23 с.
- А.А. Кудинов, Зиганшина С.К. Охлаждение продуктов сгорания природного газа в конденсационных теплоутилизаторах.

Промышленная энергетика. 2010. №4. С. 39-43.

- Теплоутилізаційна установка: пат. 90381 Україна, МПК F24H 4/00. Бюл. 2010. № 8.
- Черепанова Е. В. Охлаждение продуктов сгорания газообразного топлива в ребристых теплообменниках: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург. 2005. 25 с.
- Bilir S. Transient conjugated heat transfer in thick walled pipes with convective boundary conditions. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2003. Vol. 46. № 14. P. 2701-2709.
- Фиалко Н. М., Аронов И. З., Навродская Р. А., Пресич Г. А. Эффективность применения конденсационных теплоутилизаторов в системах теплоснабжения. Промышленная теплотехника. 2003. Т. 25. № 3. С. 36-41.
- Кудинов А.А., Калмыков М.В. Оценка работы конденсационного теплоутилизатора в условиях комплексного использования теплоты продуктов сгорания и выпара атмосферного деаератора. Теплоэнергетика. 2002. № 8. С. 69-72.
- 13. Jia L., Peng X. F., Yan Y., Sun J. D., Li X. P. Влияние конденсации водяных паров на конвентивный теплообмен при течении влажных дымовых газов в вертикальной трубе. Effects of water vapor condensacion on the convektion heat transfer of wet flue gas in a vertikal tube. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2001. Vol. 44. № 22. P. 4257-4265.
- 14. Капишников А.П. Принципы развития конструкции конденсационных экономайзеров. *Промышленная энергетика*. 1999. №3. С. 29-33.
- Кудинов А. А. Повышение эффективности работы конденсационных теплоутилизаторов поверхностного типа. Промышленная энергетика. 1999. № 7. С. 31-34.
- Капишников А. П. Принципы развития конструкции конденсационных экономайзеров. Промышленная энергетика. 1999. № 3. С. 29-33.

- 17. Rémi G. M. Pompe á Vapeur et générateur á condensation. *Gas aujqurd hui*.
  1991. 115, №2. C.61-66.
- Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Прокопов В.Г., Пресич Г.А., Сингаевская С.И. Оптимизация параметров труб с поперечным оребрением в конденсационных теплоутилизаторах. Промышленная теплотехника. 1999. № 1-2. С. 27-31.
- Фіалко Н. М., Навродська Р. О., Шевчук С. І., Пресіч Г. О. Аналіз ефективності систем захисту газовідвідних трактів котельних установок при застосуванні теплоутилізаційних технологій. Промышленная теплотехника. 2016. Т. 38. № 1. С. 47-53.
- 20. Фиалко Н.М., Р.А. Навродская, Пресич Г.А., Гнедаш Г.А., Шевчук С.И., Глушак О.Ю. Тепловые методы защиты газоотводящих трактов котельных установок с глубоким охлаждением дымовых газов. «Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологгии» серия «Технические и естественные науки». 2014. № 2(15). С. 13-17.
- 21. Фиалко Н. М., Навродская Р. А., Прокопов В. Г. Степанова А. И., Пресич Г. А., Шевчук С. И. Повышение долговечности газоотводящих трактов котельных установок при применении современных теплоутилизационных технологий. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2011. № 3. С. 65-69.
- 22. Пресич Г. А. Обеспечение надежной работы газового тракта котельных установок с теплоутилизаторами. Промышленная теплотехника. 2000.
   Т. 23. № 6. С. 110-115.
- Бухаркин Е. Н. Обеспечение надежных условий эсплуатации газоотводящего тракта в котельных с конденсационными экономайзерами. *Теплоэнергетика*. 1997. № 9. С. 29-34.
- 24. Фіалко Н. М., Навродська Р. О., Пресіч Г. О., та ін. Підвищення ресурсу експлуатації газовідвідних трактів котелень при застосуванні сучасних технологій глибокої утилізації теплоти димових газів.

Збірник праць за програмою «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин». Київ: 2006. С. 261-264.

25. Письменный Е. Н. Новые эффективные развитые поверхности теплообмена для решения задач энерго- и ресурсосбережения. Промышленная теплотехника. 2007. Т. 29. № 5. С. 7-16.

## РОЗДІЛ 7

# ЗІСТАВЛЕННЯ ДЛЯ КОТЕЛЬНИХ УСТАНОВОК З СИСТЕМАМИ ТЕПЛОУТИЛІЗАЦІЇ ХАРАКТЕРИСТИК ДОПОМІЖНОГО УСТАТКУВАННЯ З ПОЛІМЕРНИХ МІКРО- І НАНОКОМПОЗИТІВ ТА ТРАДИЦІЙНО ЗАСТОСОВУВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

У даному розділі наведено результати досліджень щодо ефективності використання полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів В допоміжному устаткуванні котельних установок, схеми яких наведено у розділі 6. До такого устаткування належать теплообмінники-газопідігрівачі для підсушування охолоджених нижче температури точки роси димових газів теплообмінники Розглядаються особливості та водоводяні також використання полімерних мікро- і нанокомпозитів для виготовлення іншого обладнання вказаних установок (конденсатозбірників та нейтралізаторів конденсату, з'єднувальних трубопроводів, димових каналів тощо).

7.1. Газопідігрівачі для підсушування охолоджених в теплоутилізаторах димових газів

7.1.1. Особливості застосування теплового методу підсушування для запобігання конденсатоутворенню в газовідвідних трактах

При розробленні теплоутилізаційних технологій з глибоким охолодженням відхідних газів котлоагрегатів, як відомо, застосовуються заходи щодо захисту газовідвідних трактів від випадення в них конденсату, Конденсатоутворення має місце при зниженні температури внутрішньої стінки газових каналів нижче температури точки роси димових газів [1-10]. Слід зазначити, що при правильному проектуванні теплоутилізаційних систем їхнє застосування може сприяти поліпшенню тепловологісного

експлуатації газовідвідних трактів режиму ЯК ШЛЯХОМ глибокого охолодження димових газів, що забезпечуватиме зниження їхньої абсолютної вологості і, як результат, зменшення точки роси, так і завдяки використанню спеціальних заходів запобігання даних системах щодо В конденсатоутворенню у вказаних трактах.

Одним із поширених шляхів захисту від корозії газовідвідних каналів котельних установок з системами глибокого охолодження димових газів є застосування теплового методу підсушування цих газів шляхом їхнього підігрівання до рівня, що забезпечує перевищення значення температури внутрішньої поверхні відвідних каналів над точкою роси до самого устя димової труби. Реалізація цього методу запобігання конденсатоутворенню в газовідвідних трактах здійснюється у поверхневих теплообмінникахгазопідігрівачах, газів після встановлених за ходом лимових теплоутилізаторів. Підігрівання димових газів може бути виконано в різних варіантах в залежності від виду грійного теплоносія. Вибір раціонального з них визначається конкретними умовами експлуатації котелень.

Найпоширенішим варіантом теплоутилізації системи для опалювальних котелень є схема з використанням в ній водогрійного теплоутилізатора для підігрівання зворотної тепломережної та водогрійного газопідігрівача, у якому грійним теплоносієм для підсушування димових газів після теплоутилізатора слугує пряма вода котла. Схема відповідної котельної установки наведена на рис. 6.3.а. На рис. 6.3 б зображено принципову схему котельної установки з підсушуванням охолоджених в теплоутилізаторі газів газогрійному газопідігрівачі ДИМОВИХ y при використанні теплоти димових газів з більш високою температурою, ніж відхідні гази теплоутилізатора. Такими грійними газами можуть бути відхідні гази котла, або димові гази, відібрані з конвективної його частини.

Таким чином, за певних умов можливі різні схеми використання в теплоутилізаційних системах методу підсушування димових газів.

Щодо капітальних витрат на реалізацію даного методу, то вони зазвичай є досить значними за рахунок відносно великої вартості виготовлення теплообмінників-газопідігрівачів. Використання в них нових збереженні відносно матеріалів при їхніх функціональних дешевих можливостей дозволить суттєво зменшити витрати на придбання цього устаткування. Такими матеріалами можуть бути полімерні мікро- та нанокомпозити, які характеризуються низкою властивостей, що вказують на перспективність їх широкого використання в такому теплообмінному устаткуванні [11-26]. Особливого значення при розробці нових газопідігрівачів набуває вибору необхідних завдання композиційних матеріалів для їхнього виготовлення.

### 7.1.2. Технічні рішення газопідігрівачів

Відповідно до запропонованих теплоутилізаційних систем в залежності від типу грійного теплоносія при реалізації методу підсушування димових газів запропоновано технічні рішення газопідігрівачів із полімерних мікро- і нанокомпозитів.

У разі використання водогрійних (водогазових) газопідігрівачів їхня теплообмінна поверхня, як і для водогрійних теплоутилізаторів, компонується з пучків гладких труб із відповідних композиційних матеріалів. В даному газопідігрівачі рух нагріваних димових газів здійснюється у міжтрубному просторі, а грійної води всередині труб. Принципова схема запропонованої поверхні теплообміну наведена на рис. 7.1а.

При традиційному застосуванні водогрійних газопідігрівачів теплообмінними поверхнями в них слугують пучки гладких і плоскоовальних оребрених труб з нержавіючої сталі та оребрених біметалевих труб (основа з вуглецевої сталі, а оребрення з алюмінію). Принципові схеми цих апаратів аналогічні відповідним теплоутилізаторам, що наведені на рис. 6.1.



Рис. 7.1. Теплообмінні поверхні газопідігрівачів різного типу:

а) – водогрійний трубний;

б) – газогрійний пластинчатий.

Для газогрійних (газогазових) газопідігрівачів із полімерних композитів запропоновано технічне рішення з теплообмінною поверхнею, що компонується пакетами пластин (рис. 7.16).

Принципові технічні рішення теплообмінних поверхонь традиційних газогрійних підігрівачів, розглядаються роботі, відповідають ЩО В повітрогрійним теплоутилізаторам (див. рис. 6.2). В таких газопідігрівачах теплообмінні поверхні компонуються або з пакетів пластин, або з пучків труб з кільцевими турбулізаторами потоку КТП на їхніх внутрішніх поверхнях. Дані турбулізатори, як вже зазначалося, забезпечують підвищення коефіцієнта тепловіддачі всередині труб у порівнянні з відповідними гладкотрубними конструкціями в 1,7 рази при відносно невеликому значенні аеродинамічного опору. Традиційні теплообмінні поверхні виготовлюються з нержавіючої сталі. Геометричні розміри застосовуваних даних для підігрівачів пластин та труб, їхні коефіцієнти теплопровідності та інші теплофізичні характеристики приймалися такими i Ж. як для теплоутилізаторів відповідного типу (див. підрозділ 6.2.2).

7.1.3. Зіставлення теплотехнічних характеристик водогрійних та газогрійних підігрівачів димових газів

Порівняльний аналіз теплотехнічних характеристик традиційних та запропонованих газо- і водогрійних підігрівачів димових газів здійснювався, як і для теплоутилізаторів відповідного типу (див. розділ 6), за показниками питомої теплопродуктивності  $Q^*$ , відносного об'єму (компактності)  $V^*$  та відносної собівартості  $C^*$  його теплообмінних поверхонь. Зіставлення цих показників виконувалося при різних навантаженнях котлів, однакових теплопродуктивностях, витратах грійних теплоносіїв тощо.

Геометричні розміри застосовуваних для підігрівачів пластин та труб, їхні коефіцієнти теплопровідності та інші теплофізичні характеристики приймалися такими ж, як і для теплоутилізаторів відповідного типу (див. підрозділи 6.2.2, 6.2.2).

Необхідний композит для теплообмінної поверхні газопідігрівачів вибирався за діапазоном її робочих температур при забезпеченні заданих

теплопровідних властивостей. При цьому як базові у порівняльному аналізі розглядалися значення λ полімерних композитів 1; 5 і 30 Вт/(м·К).

### Газогрійні газопідігрівачі

Дослідження виконувались для різних навантажень (від 30 до 100%) опалювального котла, характеристики якого наведені в табл. 6.1, в діапазоні зміни температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc} = -20...+10^{\circ}$ С.

При виконанні розрахунків початкова температура нагріваних в газопідігрівачі димових газів змінювалась в межах  $t_{ry} = 50..80^{\circ}$ С і відповідала температурі на виході з конденсаційного теплоутилізатора за умов використання утилізованої теплоти для нагрівання зворотної тепломережниї води згідно з тепломережним графіком котельні. Грійним теплоносієм слугували димові гази різного температурного потенціалу: відхідні гази котла та димові гази, відібрані з його конвективної частини. У ситуації, коли грійні димові гази надходили з конвективної частини котла, у розрахунках приймалося значення температури  $t_{rr}$  цих грійних газів у номінальному режимі 200 та 300°С. При цьому в залежності від режиму котла протягом опалювального періоду діапазони зміни цієї температури становили 98...200°С та 173...300°С відповідно. Температура грійних газів  $t_{rr}$  при використанні відхідних газів котла змінювалась згідно з режимом його роботи в межах 73...166°С.

На рис. 7.2 наведено результати розрахунків максимальної робочої температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні газогрійних теплообмінників із полімерних композитів, призначених для підігрівання охолоджених в конденсаційному теплоутилізаторі димових газів, для трьох зазначених варіантів: при температурі  $t_{\text{гг}}$  в номінальному режимі котла 166, 200 та 300°С. Результати розрахунків щодо  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  вказаних газопідігрівачів свідчать, що вона не перевищує 145 °С при температурі  $t_{\text{гг}}$  166 і 200 °С та 195 °С при  $t_{\text{гг}}$  = 300 °С.



Рис. 7.2. Залежність максимальної температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні теплообміну пластинчатого газогрійного підігрівача із композиційних матеріалів від відносного навантаження котла при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності матеріалу та температур грійного теплоносія у номінальному режимі  $t_{\text{гг}}$ :

$$1-4 - t_{rr} = 300 \text{ °C}; 5-8 - 200 \text{ °C}; 9-12 - 166 \text{ °C};$$
  
1, 5 -  $\lambda$  = 30 Bt/(м·К), 2, 6 - 5 Bt/(м·К), 3, 7 - 1 Bt/(м·К), 4, 8 ненаповнений полімер - 0,2 Bt/(м·К).

Для першої із зазначених ситуації (при  $t_{rr} \leq 200$  °C) заданим значенням коефіцієнта теплопровідності відповідали композити, які відносяться до

групи В розробленого типоряду матеріалів. А саме: значенням  $\lambda = 1$  і 5 Вт/(м·К) відповідає поліпропілен, наповнений 1,7% та 2,1% мікрочастинок алюмінію, а величині  $\lambda = 30$  Вт/(м·К) – поліметилметакрилат, наповнений 3,1% ВНТ. У другій ситуації (при  $t_{rr} > 200$  °C) необхідно використовувати композити групи C даного типоряду. Величина  $\lambda$ , що дорівнює 1 та 5 Вт/(м·К), забезпечується наповненням полікарбонату мікрочастинками алюмінію при масових частках останнього 1,8% і 2,5%, значення  $\lambda = 30$  Вт/(м·К) –наповненням полікарбонату 5,1% ВНТ.

Ha рис. 7.3. 7.4 наведено результати розрахунків питомої теплопродуктивності відносного об'єму  $V^*$ газогрійних  $Q^*$ та теплообмінників, призначених для підігрівання охолоджених В конденсаційному теплоутилізаторі димових газів димовими газами високого потенціалу, відібраних з конвективної частини котла.





Рис. 7.3. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  газогрійного газопідігрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm Hc}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну і температурі грійного теплоносія у номінальному режимі  $t_{\rm rr} = 300$  °C (a) та  $t_{\rm rr} = 200$  °C (б):

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5*, *6* – пучки труб з КТП та пакети пластин та із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Як 7.3 наведених рис. результатів, видно 3 на питома теплопродуктивність Q\* газопідігрівачів із поверхнями теплообміну з полімерних композиційних матеріалів суттєво (в 2...3 рази) вище відповідного показника для поверхонь з нержавіючої сталі в усьому діапазоні навантажень котла. Це пов'язано, як вже зазначалося, з низькою питомою вагою полімерних композитів.

При використанні ненаповнених полімерів у газогрійних підігрівачах, як випливає з отриманих в дослідженнях даних, також забезпечується значне підвищення їхньої питомої теплопродуктивності  $Q^*$  у порівнянні з використанням поверхонь з нержавіючих сталей.



a)



Рис. 7.4. Залежність відносного об'єму V\* газогрійного газопідігрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну і температурі грійного теплоносія у номінальному режимі  $t_{\rm rr} = 300$  °C (a) та  $t_{\rm rr} = 200$  °C (б):

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5*, *6* – пучки труб з КТП та пакети пластин та із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Щодо відносного об'єму V\* газогазових теплообмінників-підігрівачів із розглянутих полімерних мікро- і нанокомпозитів, то згідно з отриманими даними він є дещо більшим, ніж у разі пластинчатих теплоутилізаторів із нержавіючої сталі, і близьким за величиною до ситуації використання пучків труб з КТП. Тобто за компактністю пластинчаті газопідігрівачі з полімерних композитів у розглянутих умовах дещо програють традиційним пластинчатим теплообмінникам з нержавіючої сталі і зіставні за цим показником з пучками труб з кільцевими турбулізаторами потоку КТП.

Розрахункові значення відповідних показників  $Q^*$  та  $V^*$  газогрійних газопідігрівачів різного типу для ситуації, коли грійним теплоносієм слугують відхідні гази котла, за рахунок тепла яких відбувається підігрівання охолоджених газів, наведено на рис. 7.5.





Рис. 7.5. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  (а) та відносного об'єму  $V^*$  (б) газогрійного газопідігрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$  при нагріванні димових газів після теплоутилізатора відхідними газами котла та застосуванні різних поверхонь теплообміну:

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5*, *6* – пучки труб з КТП та пакети пластин із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Отримані результати досліджень свідчать, що для даних умов зіставлення питома теплопродуктивність газогрійних підігрівачів з композиційних матеріалів вища за цей показник для традиційних поверхонь теплообміну, а відносний об'єм дещо більший у порівнянні з пластинчатим теплообмінником та менший при зіставленні з пучками труб з КТП.

Таким чином, застосування полімерних композитів для виготовлення газогрійних підігрівачів є особливо перспективним з огляду на високу теплову ефективність таких теплообмінників та цілком задовільну компактність.

Аналіз одержаних даних свідчить також, що при використанні в газопідігрівачах грійним теплоносієм димових газів більшого теплового потенціалу ( $t_{\rm r} = 200-300^{\circ}$ C) значення питомої теплопродуктивності газопідігрівачів  $Q^*$ , зокрема при використанні композиційних матеріалів, є в 1,1...4 рази більшим, ніж за умов нагрівання охолоджених в теплоутилізаторі газів відхідними газами котла.

При відповідному зіставленні даних стосовно відносного об'єму V<sup>\*</sup> пластинчастих газопідігрівачів із використанням нанокомпозиційних матеріалів маємо таку тенденцію. Відносний об'єм V<sup>\*</sup> для першої з розглянутих ситуацій (див. рис. 7.4) оцінюється в 1,3...5,2 рази меншим, ніж для другої з розглянутих ситуацій. Тобто, для підсушування відхідних з теплоутилізатора газів доцільніше використовувати димові гази більш високого потенціалу. Схема з пониженою температурою грійних газів може бути застосована при технічній неможливості застосування першої з розглянутих ситуацій.

## Водогрійні газопідігрівачі

Проведемо порівняльний аналіз таких відносних характеристик як теплопродуктивність *Q*<sup>\*</sup> та об'єм *V*<sup>\*</sup> для водогрійних теплообмінників, призначених для підігрівання охолоджених в теплоутилізаторі димових газів. Схеми використання цих газопідігрівачів наведено на рис. 6.3.а. Грійним

теплоносієм у водогазовому підігрівачі слугує пряма вода котла з температурою  $t_{rB} = 115...55^{\circ}$ С в залежності від режиму його роботи.

Розрахунок робочої температури поверхні водогрійних газопідігрівачів із полімерними композиційними матеріалами показав, що максимальна температура цієї поверхні  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  не перевищує максимальної температури грійного теплоносія (води) тобто 115°С (рис. 7.6).



Рис. 7.6. Залежність максимальної температури  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$  поверхні теплообміну водогрійного підігрівача із полімерних композитів від навантаження котла при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності її матеріалу:  $1 - \lambda = 30$  Вт/(м·К), 2 - 5 Вт/(м·К), 3 - 1 Вт/(м·К), 4 -ненаповнений полімер з  $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К).

Для проведення досліджень теплотехнічних показників водогрійних газопідігрівачів з композиційних матеріалів при забезпеченні необхідних коефіцієнтів теплопровідності було використано ті ж наповнювачі, що і для газогазових підігрівачів при відповідній температурі  $t_{\text{пов}}^{\text{max}}$ , а саме – в межах групи А типоряду. При цьому, у разі значення  $\lambda = 1$  і 5 Вт/(м·К) матрицею слугує поліетилен, наповнений 2,1% та 2,8% мікрочастинок алюмінію, а при  $\lambda = 30 \text{ BT/(M} \cdot \text{K})$ необхідним застосування поліметилметакрилату, € наповненого 2,8% ВНТ. За умов використання зазначених матеріалів було розрахункові дослідження проведено щодо показників питомої  $Q^*$ теплопродуктивності  $V^*$ та відносного об'єму запропонованих водогрійних газопідігрівачів та виконано зіставлення отриманих показників з традиційно застосовуваними аналогами. На рис. 7.7 наведено результати відповідних розрахунків.



358



Рис. 7.7. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  (а) та відносного об'єму  $V^*$  (б) водогрійного підігрівача від температури навколишнього середовища  $t_{\rm hc}$  для поверхонь теплообміну з різними пучками труб:

*1-3* –із нанокомпозитів ( $\lambda = 30$ , 5, 1 Вт/(м·К), 4 –із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К)); 5 – біметалевих оребрених ( $\lambda = 200$  Вт/(м·К) для алюмінію і  $\lambda = 40$  Вт/(м·К) для вуглецевої сталі); 6, 7 – гладких труб і плоско-овальних з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30$  Вт/(м·К)).

Як видно з рис. 7.7, найвищі значення питомої теплопродуктивності *Q*\* в усьому діапазоні зміни режиму роботи котла відповідно до зміни температури навколишнього середовища мають газопідігрівачі з полімерного композиційного матеріалу, коефіцієнт теплопровідності якого дорівнює 30 Вт/(м·К). Найнижчими значеннями  $Q^*$  характеризуються газопідігрівачі, що компонуються гладкотрубними пучками з нержавіючої сталі. При цьому величини показника питомої теплопродуктивності  $Q^*$  для вказаних водогазових підігрівачів відрізняються між собою в 4-6 разів.

Таким чином, за показником питомої теплопродуктивності водогрійні газопідігрівачі з полімерних композитів, як і відповідні теплоутилізатори, мають суттєві преваги над конструкціями з нержавіючої сталі.

Щодо компактності розглянутих газопідігрівачів одержані дані свідчать, що найкращою компактністю (найменшими значеннями V\*) характеризуються пучки біметалевих труб. Дещо поступаються їм за показником V\* пучки з плоско-овальними трубами з нержавіючої сталі. Величини V\* для гладкотрубних пучків з нержавіючої сталі та всіх розглянутих полімерних композитів відрізняються несуттєво і в 3...7 разів перевищують відповідні значення для пучків біметалевих труб.

За результатами виконаних досліджень щодо компактності водогрійних підігрівачів димових газів можна зробити висновок, що підігрівачі з полімерних композитів, як і відповідні теплоутилізатори, за значенням *V*\* поступаються аналогам з оребрених труб, що необхідно враховувати при проектуванні систем теплоутилізації в котельнях з обмеженою площею.

7.1.4. Порівняння вартісних показників теплообмінниківгазопідігрівачів при різних грійних теплоносіях

Як засвідчили наведені у попередньому підрозділі результати досліджень таких характеристик, як питома теплопродуктивність Q\* та відносний об'єм  $V^*$ , найменшими значеннями  $Q^*$  та найбільшими  $V^*$ характеризуються режими роботи котла у осінньо-весняний період відповідають сезону, які відносним опалювального невеликим котла (приблизно 30%). При даному навантаженні навантаженням
температури грійного та нагріваного теплоносіїв є найнижчими, а потреба в рівні підігрівання газів – найвищою, оскільки цей режим відповідає найбільш вразливій ситуації с точки зору відвернення конденсатоутворення для забезпечення антикорозійного захисту димової труби. Таким чином, вибір теплообмінної поверхні газопідігрівача повинен базуватись на забезпеченні запобігання конденсатоутворенню у цьому режимі роботи котла. Тому саме для даного навантаження проведено розрахунки відносної собівартості *С*\* (вартості на одиницю теплопродуктивності) теплообмінної поверхні розглянутих типів газо- та водогрійних газопідігрівачів (рис. 7.8-7.10).



Рис. 7.8. Відносна собівартість *С*\* водогрійних підігрівачів з різними пучками труб:

*1-3* –із нанокомпозитів ( $\lambda = 30$ , 5, 1 Вт/(м·К)); *4* –із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2$  Вт/(м·К)); 5 – біметалевих оребрених труб ( $\lambda = 200$  Вт/(м·К) для алюмінію і  $\lambda = 40$  Вт/(м·К) для вуглецевої сталі); *6*, 7 – гладких труб і плоско-овальних труб з оребренням із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30$  Вт/(м·К)).





Рис. 7.9. Відносна собівартість  $C^*$  газогрійних газопідігрівачів з різними поверхнями теплообміну та при температурі грійних газів високого потенціалу ( $t_{rr} = 300^{\circ}$ C в номінальному режимі котла):

*1-3* – пакети пластин із нанокомпозитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *4* – пакети пластин із ненаповненого полімеру ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); *5*, *6* – пучки труб з КТП та пакети пластин із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Отримані результати (див. рис. 7.8) свідчать, що для водогрійних теплообмінників відносна собівартість  $C^*$  теплообмінної поверхні є найвищою для пучків гладких труб з нержавіючої сталі, дещо нижчим значенням цього показника характеризуються пучки оребрених плоскоовальних труб також із нержавіючої сталі. Пучки оребрених біметалевих труб за відносною собівартістю  $C^*$  поступаються лише пучкам труб із нанокомпозитів. Стосовно останніх, то їхня собівартість менша у 8-12 разів, ніж для гладких труб із нержавіючої сталі.



Рис. 7.10. Відносна собівартість *C*\* газогрійних підігрівачів з різними поверхнями теплообміну при використанні грійним теплоносієм відхідних газів котла:

*1-3* – пакети пластин із полімерних композитів ( $\lambda = 30, 5, 1 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 4 – пакети пластин із ненаповненого полікарбонату ( $\lambda = 0,2 \text{ Bt/(M·K)}$ ); 5, 6 – пучки труб з КТП та пакети пластин із нержавіючої сталі ( $\lambda = 30 \text{ Bt/(M·K)}$ ).

Щодо вартісних показників газогрійних газопідігрівачів, то згідно з розрахунковими даними (див. рис. 7.9, 7.10), із розглянутих теплообмінних поверхонь пакети пластин із нанокомпозитів характеризуються найнижчим показником відносної собівартості *C*\*. Цей показник менший в 6-15 разів у порівнянні з традиційними підігрівачами із нержавіючої сталі.

Слід відмітити, що вартісні показники робочих поверхонь газогрійних підігрівачів суттєво залежать від температури грійного теплоносія (див. рис. 7.9, 7.10). При використанні цим теплоносієм димових газів високого потенціалу відносна собівартість підігрівачів в 3-6 разів нижча, ніж для ситуації, коли підсушування охолоджених димових газів здійснюється відхідними газами котла.

Результати проведених розрахункових досліджень показали, що полімерні мікро- і нанокомпозиційні матеріали за показником відносної собівартості С\* мають значну перспективу стосовно застосування для виготовлення водогазових та газогазових підігрівачів охолоджених димових газів, що використовуються для антикорозійного захисту газовідвідних трактів котельних установок при застосуванні теплоутилізаційних технологій.

Одержані дані щодо оцінки відносної собівартості *C*\* газопідігрівачів різного типу свідчать також про те, що вона суттєво перевищує ці значення для теплообмінних поверхонь відповідних теплоутилізаторів. Так для газогрійних газопідігрівачів вказане перевищення становить 3-5 разів, а для водогрійних 2-8 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.

В табл. 7.1 наведено дані для порівняльного аналізу щодо ефективності застосування теплообмінних поверхонь різного типу для підігрівачів охолоджених в тепло утилізаційному устаткуванні димових газів.

Одержані в результаті проведених досліджень висновки доцільно враховувати при проектуванні теплоутилізаційних систем з використанням підсушування охолоджених в теплоутилізаторах димових газів та конструюванні відповідного газопідігрівального устаткування. Застосування теплових методів запобігання конденсатоутворенню в газовідвідних трактах забезпечує подовження їхнього ресурсу експлуатації в 2-3 рази. Показники водогрійних та газогрійних підігрівачів димових газів при використанні різних поверхонь нагрівання

	водогрійні підігрівачі з пучками труб із						
Відносні характе- ристики поверхні тепло- обміну	Полімер- них ком- позитів	ненапов- неного полімеру	біметале- вих труб з оребрен- ням		плоско овальни труб з оребренн із нержав ючої ста	- іх ям і- лі	гладких труб з нержаві- ючої сталі
<i>Q</i> *, МВт/т	0,24 ÷ 0,043	0,14 ÷ 0,024	0,23 ÷ 0,033		$0,09 \div 0,$	02	0,05 ÷ 0,01
<i>V</i> *10 <sup>-6</sup> , м <sup>3</sup> /МВт	20 ÷ 188	46 ÷ 265	6 ÷ 41		9 ÷ 51		22 ÷ 125
<i>С</i> *, грн/кВт	87 ÷ 1764	103 ÷ 1472	488 ÷ 8200		830 ÷ 117	'82 1059 ÷ 14514	
	газогрійні підігрівачі при використанні грійним теплоносієм газів з температурою <i>t</i> <sub>гг</sub> = 300°C із						
	пластин із наноком- позитів	пластин ненапо неного полімер	із з- ) )у	пластин із нержавіючої сталі		пучків труб з КТП із нержавіючої сталі	
<i>Q</i> *, МВт/т	0,4 ÷ 0,078	0,28 ÷ 0,0	)57	0,13 ÷ 0,024		0,16 ÷ 0,03	
V*10 <sup>-6</sup> , м <sup>3</sup> /МВт	6,9 ÷ 36,9	9,5 ÷ 46	,7	5,0÷26,0		6,5 ÷ 33,4	
<i>С</i> *, грн/кВт	83 ÷ 496 73 ÷ 35		6	1136 ÷ 5938		593 ÷ 3096	
	газогрійні підігрівачі при використанні грійним теплоносієм відхідних газів котла із						
	пластин із наноком- позитів	пластин ненапо неного полімер	i3 3- ) )y	пластин із нержавіючої сталі		пучків труб з КТП із нержавіючої сталі	
<i>Q</i> *, МВт/т	0,21 ÷ 0,02	0,11 ÷ 0,0	)11	0,066	6 ÷ 0,006		,051 ÷ 0,005
<i>V</i> *10 <sup>-6</sup> , м <sup>3</sup> /МВт	13,1 ÷ 196,0	24,9 ÷ 24	3,5	11,2	÷ 120,1 2		21,6 ÷ 240,0
С*, грн/кВт	118 ÷ 1653	155 ÷ 15	22	2200	÷ 23574	1	821 ÷ 20290

#### 7.2. Водоводяні теплообмінники

#### 7.2.1. Конструкційні особливості теплообмінників

В системах теплопостачання комунальної теплоенергетики України на сьогодні експлуатуються водоводяні теплообмінники різного типу вітчизняного та закордонного виробництва. Головною сферою їхнього застосування є опалювальні системи і системи гарячого водопостачання.

Водоводяні теплообмінники забезпечують нагрівання основного теплоносія завдяки використанню теплоти із внутрішнього контуру опалювальної системи. Дані теплообмінники можуть використовуватись в котельнях для попереднього підігрівання води системи хімводоочищення та інших потреб.

Основні конструкційні відмінності водоводяних теплообмінників полягають у різновидах застосовуваних теплообмінних поверхонь, зазвичай це кожухотрубні апарати з пучками гладких труб або труб з КТП та пластинчаті теплообмінники з пакетами гладких або гофрованих пластин.

Принципові схеми конструкцій кожухотрубних та пластинчатих теплообмінників наведено на рис.7.11 та 7.12.

Кожухотрубні теплообмінники зазвичай виготовлюються з латунних труб, хоча допускаються у водопідігрівачах для опалення використання сталевих труб з нержавіючої сталі. Матеріалом для пакетів пластинчастих теплообмінників слугує теж нержавіюча сталь. Важливою ознакою кожухотрубних теплообмінників є гарна пристосованість до очищення, що помітно полегшує і спрощує обслуговування кожухотрубного апарата і підвищує термін його експлуатації.



Рис. 7.11. Схема кожухотрубного водоводяного теплообмінника для нагрівання води системи гарячого водопостачання:

1 – роз'ємна секція; 2 – калач з'єднувальний; 3 – перехід.



Рис. 7.12. Схема пластинчатого водоводяного теплообмінника для нагрівання води системи гарячого водопостачання:

1, 2 – передня та задня фіксуюча стінка відповідно; 3 – стяжні болти; 4 – блок з металевих пластин; 5 – монтажна рама. Застосування в кожухотрубних теплообмінниках труб з кільцевими турбулізаторами потоку КТП певних геометричних розмірів забезпечує інтенсифікацію теплообміну всередині труб приблизно у 2 рази, а в міжтрубному просторі – в 1,2 рази. При цьому забезпечується також зменшення відкладень накипу. Завдяки трубам з КТП металоємність даних теплообмінників зменшується приблизно у 1,6 разів.

Найсуттєвішим недоліком кожухотрубних теплообмінників є їх немасштабованість. В ситуаціях, коли потрібно змінити внутрішні або зовнішні параметри водопроводу опалення, необхідно повністю змінювати весь теплообмінний вузол.

У пластинчатій конструкції передбачено встановлення теплообмінників в широких межах їх потужності, що може виконуватись автономно. Додатковою перевагою цих теплообмінників є можливість здійснення ремонту та обслуговування без відключення комплексу від магістрального трубопроводу. Пластинчаті теплообмінники бувають двох типів: суцільнозварні та розбірні.

До основних недоліків пластинчатих теплообмінників слід віднести низьку герметичність, а також залежність його експлуатаційних показників від якості використовуваної води. Використання гофрованих пластин поряд з підвищенням міцності конструкцій, зменшенням його габаритів дозволяє інтенсифікувати теплообмін та зменшити рівень відкладень накипу на теплообмінних поверхнях. Однак, якщо використовується вода з великою кількістю забруднювачів, то теплообмінне устаткування забруднюється протягом короткого терміну. Суцільнозварні теплообмінники часто виходять із ладу, їх необхідно промивати перед кожним опалювальним сезоном, а розбірні – потребують перед кожним сезоном механічного очищення пластин спеціальним інструментом. Це здійснюється після розбирання пластин. Для подальшого функціонування теплообмінників необхідне їх збирання, причому часто з заміною резинових ущільнюючих елементів. Застосування певного типу теплообмінника визначається багатьма факторами, до яких відносяться і їхні цінові показники. Зниження цих показників, в тому числі і шляхом застосування нових прогресивних матеріалів, є актуальним завданням.

## 7.2.2. Умови зіставлення характеристик

Зіставлення характеристик водоводяних теплообмінників здійснювалося на прикладі їхнього використання в системах гарячого водопостачання. В даних теплообмінниках нагрівалася холодна (нагрівана) вода з початковою температурою 10°С шляхом охолодження гарячої (грійної) води, температура якої змінювалась у діапазоні 70…90°С, що відповідає практичному діапазону робочих температур у водоводяних теплообмінниках даного призначення.

При проведенні порівняльного аналізу описані в підрозділі 7.2.1 водоводяні теплообмінники розглядалися як традиційно застосовувані, в тому числі і в котельнях (див. рис 6.1-6.4). Теплообмінні поверхні кожухотрубних теплообмінників компонувались із латунних та сталевих труб з нержавіючої сталі з розмірами зовнішнього діаметра  $d_3 = 16$  мм, а внутрішнього –  $d_{\rm B} = 14$  мм і еквівалентним діаметром  $d_{\rm екв} = 13$  мм. Для пластинчатих теплообмінників застосовувались сталеві пластини товщиною 2 мм і кроком між ними 6 мм.

Для водоводяних теплообмінників із мікро- і нанокомпозитів запропоновано технічне рішення з використанням пакетів пластин з товщиною пластин 4 мм та кроком між ними 6 мм.

Зіставлення теплотехнічних традиційних характеристик та запропонованих із полімерних композиційних матеріалів водоводяних інших розглянутих теплообмінних теплообмінників, як і апаратів, злійснювався за такими основними характеристиками, ЯК питома теплопродуктивність  $Q^*$  (теплопродуктивність на одиницю маси) та відносні об'єм *V*\* та собівартість *C*\* (об'єм та собівартість на одиницю теплопродуктивності) його теплообмінних поверхонь.

Зіставлення відносних характеристик  $Q^*$  та  $V^*$  проводилося як і для теплоутилізаторів та газопідігрівачів (див. розділ 6) за умови однакових теплогідравлічних режимів роботи теплообмінників. При цьому порівняльний аналіз традиційно застосовуваних теплообмінних поверхонь і поверхонь із розглянутих композитів виконувався для однакових витрат теплоносіїв, в широкому діапазоні зміни температури грійного теплоносія (t<sub>гв</sub> = 70...90°C) та теплопродуктивності водопідігрівачів (в діапазоні 220-350 кВт в залежності від температури t<sub>гв</sub>).

Необхідний для конструювання теплообмінної поверхні пластинчастого водоводяного апарату композит вибирався, як і для інших розглянутих теплообмінних апаратів, з умови відповідності діапазону його робочих температур і заданим теплопровідним властивостям, які варіювались відповідно до значень теплопродуктивності цих теплообмінників. Слід відмітити, що для водоводяних теплообмінників термічний опір стінки його поверхні теплообміну має суттєве значення для її теплопродуктивності через відносно незначні термічні опори з боку грійної та нагріваної води. Тому для порівняльного аналізу стосовно ефективності теплообмінника із полімерних композитів значення коефіцієнта теплопровідності розглянутих матеріалів змінювалось в широких межах, від 5 до 50 Вт/(м·К).

7.2.3. Порівняльний аналіз теплообмінників з традиційних матеріалів та мікро- і нанокомпозитів

Для вибору матеріалу полімеру та наповнювачів для теплообмінних поверхонь із мікро- і нанокомпозитів проведено розрахункові дослідження щодо максимальної робочої температури цих поверхонь. Відповідні дані наведено на рис. 7.13.

Як свідчать одержані результати, поверхні теплообміну для теплообмінників пластинчатих можуть виготовлюватись основі на композитів з максимальною температурою експлуатації 115°С. До них належать матеріали групи A. При цьому значення коефіцієнта теплопровідності матеріалу у розмірі 5, 10, 20 Вт/(м·К) забезпечується використанням композиту на основі поліетилену з наповненням його мікрочастинками алюмінію з масовими частками 2,8, 2,9 та 4,7% відповідно. Для коефіцієнтів теплопровідності матеріалу 30, 40, 50 Вт/(м·К) необхідним є використання поліметилметакрилату, наповненого відповідно 2,8, 3,7 та 5,6% BHT.



371



Рис. 7.13. Залежність температури поверхні теплообміну пластинчатого водоводяного теплообмінника  $t_{\text{пов}}$  від його довжини *L* при різній початковій температурі грійної води  $t_{\text{гв}}^{\text{вх}}$ :

a) 
$$\lambda = 5 \text{ Br/(M·K)}; 6) \lambda = 30 \text{ Br/(M·K)};$$
  
 $1 - t^{\text{BX}}_{\text{TB}} = 95 \text{ °C}; 2 - 90 \text{ °C}; 3 - 85 \text{ °C}; 4 - 80 \text{ °C}; 5 - 75 \text{ °C}; 6 - 70 \text{ °C}.$ 

Розрахункові дані щодо питомої теплопродуктивності  $Q^*$  традиційних та запропонованих з вказаними вище мікро- і нанокомпозиційними матеріалами водоводяних теплообмінників в залежності від температури  $t_{\Gamma B}^{B X}$ грійної води на вході наведено на рис. 7.14.

Як видно з наведених даних, для усіх розглянутих режимів роботи розглянутих теплообмінників та значень теплопровідності композиційних

матеріалів має місце зростання показника питомої теплопродуктивності Q\* з підвищенням температури грійного теплоносія. Спостерігається також значне перевищення (у 1,3...15 разів) значень Q\* для пластин із порівнянні нанокомпозитів традиційними теплообмінниками. y 3 Виключення становлять лише пластинчаті теплообмінні поверхні 3 коефіцієнтом теплопровідності  $\lambda = 5$  Вт/(м·К) та з ненаповненого полімеру, що свідчить про значний вплив коефіцієнта  $\lambda$  на теплову ефективність теплообмінників, що розглядається.



a)



Рис. 7.14. Залежність питомої теплопродуктивності  $Q^*$  водоводяного теплообмінника від початкової температури грійної води  $t^{BX}_{rB}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

а) пакети пластин: *1-6* – із нанокомпозитів (λ=50, 40, 30, 20, 10, 5
 Вт/(м·К)); 7 – із нержавіючої сталі (λ=30 Вт/(м·К));

б) 8 – пакети пластин із ненаповненого полімеру (λ=0,2 Вт/(м·К)); 9, 10
- пучки труб із нержавіючої сталі з КТП та гладких (λ=30 Вт/(м·К)); 11, 12 – пучки труб із латуні з КТП та гладких (λ=104 Вт/(м·К)).

Щодо ранжування розглянутих теплообмінних поверхонь за показником питомої теплопродуктивності  $Q^*$ , то найнижчими показниками

характеризуються пластинчасті теплообмінні поверхні з ненаповненого полімеру, вищими у порядку зростання  $Q^*$  є пучки гладких труб з нержавіючої сталі та латуні, пучки труб з ТКП. Значно вищими значеннями  $Q^*$  характеризуються, як зазначалося, пакети пластин із нанокомпозиційних матеріалів. При цьому, чим вище значення  $\lambda$ , тим вище значення питомої теплопродуктивності  $Q^*$ .

Порівняно висока величина питомої теплопродуктивності із нанокомпозиційних матеріалів зумовлена їхньою низькою питомою вагою.

Стосовно показника компактності V\* досліджуваних теплообмінників, то результати розрахунків значення цього показника наведено на рис. 7.15.



a)



б)

Рис. 7.15. Залежність відносного об'єму  $V^*$  водоводяного теплообмінника від початкової температури грійної води  $t_{rb}^{BX}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

а) пакети пластин: *1-6* – із нанокомпозитів (λ=50, 40, 30, 20, 10, 5
 Вт/(м·К)); 7 – із нержавіючої сталі (λ=30 Вт/(м·К));

б) 8 – пакети пластин із ненаповненого полімеру (λ=0,2 Вт/(м·К)); 9,
10 - пучки труб із нержавіючої сталі з КТП та гладких (λ=30 Вт/(м·К)); 11, 12
– пучки труб із латуні з КТП та гладких (λ=104 Вт/(м·К)).

Одержані результати свідчать, що для розглянутих умов найнижчими величинами V\* характеризуються пластинчаті теплообмінники, тобто вони є більш компактними, ніж трубні пучки. Ранжування пластинчатих теплообмінних поверхонь у порядку підвищення їхньої компактності за величиною *V*\* є таким: пакети пластини із нержавіючої сталі, пакети пластин із нанокомпозитів у порядку зменшення теплопровідності λ.

Зважаючи на високу питому теплопродуктивність пластинчастих теплообмінників на основі нанокомпозиційних матеріалів та цілком задовільну компактність можна стверджувати про значну перспективність використання цих матеріалів в устаткуванні даного призначення.

Дані стосовно відносної собівартості *С*<sup>\*</sup> теплообмінних поверхонь водоводяних теплообмінників різного типу наведено на рис. 7.16.



a)



Рис. 7.16. Залежність відносної собівартості *C*\* водоводяного теплообмінника від початкової температури грійної води  $t_{rb}^{BX}$  при застосуванні різних поверхонь теплообміну:

а) пакети пластин: 1-6 – із нанокомпозитів ( $\lambda$ =50, 40, 30, 20, 10, 5 Вт/(м·К)); 6– із ненаповненого полімеру ( $\lambda$ = 0,2 Вт/(м·К));

б) 8 – пакети пластин із нержавіючої сталі (λ=30 Вт/(м·К)); 9, 10 пучки труб із нержавіючої сталі з КТП та гладких (λ=30 Вт/(м·К)); 11, 12 – пучки труб із латуні з КТП та гладких (λ=104 Вт/(м·К)).

При визначенні вартісних показників водоводяних теплообмінників із традиційних матеріалів враховувались значення собівартості їхніх поверхонь в Україні станом на вересень 2017р. та вартість виготовлення. При проведенні розрахунків *С*<sup>\*</sup> для поверхонь з полімерних композитів бралося

до уваги, що собівартість полімерного композиту залежить від полімерної матриці, типу наповнювача та його вмісту у відповідній матриці для забезпечення необхідного коефіцієнта теплопровідності λ. Собівартість композитів визначалася за ціною полімерних матриць в Україні та компонентів-наповнювачів на Лондонській біржі з урахуванням вартості технології їх виготовлення.

Наведені на рис. 7.16 дані стосовно відносної собівартості *C*\* розглянутих теплообмінних поверхонь свідчать, що пакети пластин із нанокомпозитів характеризуються приблизно на порядок меншими значеннями цього показника для пакетів пластин із нержавіючої сталі та у 70-150 разів у порівнянні з іншими розглянутими типами водоводяних теплообмінників.

### 7.3. Інші елементи допоміжного устаткування

Полімерні нанокомпозиційні матеріали завдяки їхнім унікальним властивостям, зокрема в плані міцності та корозійної стійкості, можуть застосовуватись і для виготовлення інших елементів теплоутилізаційних установок – газовідвідних каналів, димових труб, конденсатозбірників, нейтралізаторів та каналізаційних комунікацій.

До ефективних шляхів підвищення безпеки експлуатації димових труб належать: виготовлення корпусу димових труб або внутрішнього газовідвідного ствола з антикорозійних матеріалів і використання систем теплового захисту димових труб від конденсатоутворення.

Наявні наукові дослідження, в тому числі і проведені в інституті технічної теплофізики НАН України, щодо ефективності застосування для антикорозійного захисту газовідвідних трактів опалювальних та запобігання методів промислових котелень теплових В них конденсатоутворенню свідчать, що ефективність їхнього використання суттєво залежить від типу димової труби та режимів експлуатації котелень

[15-20]. При цьому навіть при дотриманні проектних режимів роботи котелень на реалізацію теплових методів, пов'язаних зі зміною вологості димових газів (методів байпасування, підсушування димових газів та повітряного методів) необхідною є значна витрата утилізованої теплоти. Доречно наголосити, що чим нижчі теплоізоляційні властивості корпусу труби, тим значніші ці витрати, які для залізобетонних та металевих труб без футерування можуть перевищувати 50% обсягу можливої утилізованої теплоти. У разі використання методів, орієнтованих на посилення теплоізоляційних властивостей корпусу труби, необхідні значні витрати коштів на виконання відповідних робіт.

За умов знижених навантажень котелень, як показали дослідження [21-23], забезпечення нормативних умов експлуатації димових труб (з відверненням конденсатоутворення на їхніх внутрішніх поверхнях) досягається при більш значніших витратах теплоти та коштів на реалізацію систем захисту газовідвідних трактів. Результати проведених досліджень показують також, що ефективним заходом запобігання конденсатоутворенню в димових трубах є установка в них газовідвідних стволів, розміри яких визначаються в залежності від величини теплового навантаження котельні.

Виготовлення димових труб або вставних газовідвідних стволів з легованої сталі, стійкої до корозійної дії конденсату, потребує значних капітальних вкладів. Дослідження щодо можливості зниження витрат на виготовлення газовідвідних стволів із антикорозійних матеріалів шляхом застосування нових відносно дешевих матеріалів, якими є досліджувані полімерні мікро- та нанокомпозити, вбачається надзвичайно актуальним завданням.

Використання антикорозійних полімерних композиційних матеріалів з низькою теплопровідністю і підвищеною міцністю, зокрема, покликано забезпечити підвищення надійності та довговічності таких відповідальних елементів котельного устаткування як димові труби. Результати досліджень щодо створення необхідних матеріалів наведено у розділі 5 даної роботи. Глибоке охолодження відхідних димових газів котельних установок, супроводжується утворенням, як уже зазначалось, кислого конденсату з водневим показником pH=5-6. Конденсатозбірники, нейтралізатори та комунікації для відведення такого конденсату потребують застосування корозійностійких матеріалів. Таким матеріалом зазвичай слугує нержавіюча сталь. Використання полімерних композитів з низькою теплопровідністю та підвищеною міцністю може суттєво знизити витрати на виготовлення конденсатозбірників та трубопроводів для транспортування конденсату.

Результати зіставлення собівартості традиційних та нанокомпозиційних матеріалів при використанні для виготовлення димових труб, конденсатозбірників і трубопроводів свідчить, що полімерні матеріали більш ніж в Зрази дешевше нержавіючої сталі.

Таким чином, розроблювані мікро- і нанокомпозиційні матеріали доцільно використовувати не тільки для основного та допоміжного теплообмінного устаткування, але і для виготовлення інших елементів котельних установок з системами теплоутилізації — відвідних газоходів та димових труб, конденсатозбірників, нейтралізаторів утвореного конденсату, каналізаційних комунікацій для його відведення тощо.

#### 7.4. Висновки за розділом

1. Проведено дослідження можливості використання полімерних мікроі нанокомпозитів для виготовлення допоміжних елементів котельних установок з системами теплоутилізації, а саме: газопідігрівачів димових газів після теплоутилізатора, водоводяних теплообмінників, відвідних газоходів, димових труб, конденсатозбірників, нейтралізаторів та трубопроводів для відведення конденсату.

2. Для усіх типів допоміжного теплообмінного обладнання з полімерних композиційних матеріалів котельних установок з системами глибокої утилізації теплоти відхідних газів проведено дослідження щодо робочих температур теплообмінних поверхонь та здійснено вибір необхідного композиту.

3. Стосовно газопідігрівачів димових газів після теплоутилізатора:

 виконано аналіз ефективності використання полімерних мікро- і нанокомпозиційних матеріалів для створення теплообмінних поверхонь водогрійних підігрівачів, що компонуються із пучків гладких труб, та газогрійних підігрівачів на основі пакетів гладких пластин;

– проведено зіставлення традиційних підігрівачів та запропонованих конструкцій з полімерних композиційних матеріалів за такими показниками, як: питома теплопродуктивність  $Q^*$ (теплопродуктивність на одиницю маси), відносний об'єм  $V^*$  (об'єм на одиницю теплопродуктивності) та відносна собівартість  $C^*$  (собівартість на одиницю теплопродуктивності) цих поверхонь для коефіцієнтів теплопровідності вказаних матеріалів  $\lambda = 30, 5, 1$  Вт/(м·К);

– показано, що за питомою теплопродуктивністю  $Q^*$  водогрійні та газогрійні підігрівачі з полімерних композитів мають суттєві преваги над усіма розглянутими традиційними аналогами. 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 композиційних

матеріалів; за відносним об'ємом  $V^*$  водогрійні газопідігрівачі з полімерних композитів поступаються підігрівачам з оребрених труб та близькі за цим показником до підігрівачів з гладкотрубними пучками із нержавіючої сталі, а газогрійні пластинчасті підігрівачі з полімерних композитів дещо програють традиційним пластинчатим теплообмінникам з нержавіючої сталі і зіставні за цим показником з пучками труб з КТП; запропоновані газопідігрівачі з полімерних нанокомпозитів характеризуються в 6 - 15 разів меншою собівартістю  $C^*$  у порівнянні з традиційними конструкціями цього устаткування.

3. Запропоновано використання у водоводяних теплообмінниках пакетів пластин із нанокомпозитів з коефіцієнтом теплопровідності  $\lambda = 50..5$  Вт/(м·К). Виконано порівняльний аналіз відносних показників  $Q^*$ ,  $V^*$  та  $C^*$  для цих теплообмінників і традиційно застосовуваних аналогів. Показано, що:

– за питомою теплопродуктивністю  $Q^*$  найкращими є пакети пластин із нанокомпозиційних матеріалів, а нижчими значеннями  $Q^*$ характеризуються пучки гладких труб з нержавіючої сталі та латуні і пучки труб з КТП;

– за відносним об'ємом V\* теплообмінники з полімерних композитів мають суттєві преваги над усіма розглянутими традиційними аналогами;

– відносна собівартість *C*\* пакетів пластин із нанокомпозитів приблизно на порядок менша цього показника для аналога із нержавіючої сталі.

4. Для димових труб, конденсатозбірників та трубопроводів для відведення конденсату запропоновано використання низькотеплопровідних мікро- і нанокомпозитів з покращеними міцностними характеристиками.

- Долинский А.А., Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Гнедаш Г.А. Основные принципы создания теплоутилизационных технологий для котельных малой теплоэнергетики. Промышленная теплотехника. 2014. № 4. С.27-36.
- Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Шевчук С.І., Пресіч Г.О, Гнєдаш Г.О. Теплові методи захисту газовідвідних трактів котельних установок під час застосування теплоутилізаційних технологій. Науковий вісник НЛТУ України. Львів. 2017. т. 27, № 6. С. 125-130.
- 3. Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Шевчук С.І., Пресіч Г.О. Аналіз ефективності систем захисту газовідвідних трактів котельних установок при застосуванні тепло утилізаційних технологій. *Промышленная теплотехника*. 2016. № 1. С. 47-54.
- Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Шевчук С.И., Пресич Г.А., Гнедаш Г.А., Глушак О.Ю. Тепловые методы защиты газоотводящих трактов котельных установок с глубоким охлаждением дымовых газов. Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологи: серия "Технические и естественные науки". 2014. № 2 (15). С. 13-17.
- Кудинов А.А., Левушкина Ю.В., Зиганшина К. А. О методах подсушки охлажденных в конденсационных теплоутилизаторах уходящих продуктов сгорания. Энергосбережение в городском хозяйстве, энергетике, промышленности: материалы Третьей Российской научнотехнической конференции. Ульяновск. Улиту. 2001. С. 246-250.
- Фіалко Н.М., Навродська Р.О., Пресіч Г.О., Меранова Н.О. Дослідження режимів роботи димових труб котелень за умов глибокого охолодження газів. Промышленная теплотехника. 2003. № 4. С. 72-74.
- Фиалко Н.М., Навродская Р.А., Пресич Г.А., Гнедаш Г.А. Эффективная технология защиты газоотводящих трактов котельных установок. Проблемы промышленной теплотехники: материалы IV международной

конференции. Киев. 2005. С. 144-145.

- Фіалко Н.М., Гнєдаш Г.О., Шевчук С.І., Пресіч Г.О., Глушак О.Ю., Сбродова Г.О. Застосування теплових методів захисту газовідвідних трактів котлів при підвищених рівнях вологості відхідних газів. *Проблемы экологии и эксплуатации объектов энергетики*: сборник трудов Институт промышленной экологии. Киев. ИПЦ АЛКОН НАН Украины. 2015. С. 166-170.
- 9. Стриха И.И. Надежность работы дымовых труб. *Новости теплоснабжения*. 2009. № 3 (103).
- Бухаркин Е.Н. К вопросу обеспечения надежных условий использования экономичных котлов с конденсационными теплоутилизаторами. Промышленная энергетика. 1995. № 7. С. 31-34.
- Фиалко Н.М., Динжос Р.В., Шеренковский Ю.В., Меранова Н.О., Навродская Р.А. Теплопроводность микро- и нанокомпозитов на основе полиэтилена при различных методах их получения. Промышленная теплотехника. 2017. Т. 39, № 4. С. 21-27.
- Долинский А. А., Фиалко Н. М., Динжос Р. В., Навродская Р. А. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности полимерных микро- и нанокомпозитов для теплообменных аппаратов. Промышленная теплотехника. 2016. № 1. С. 5-15.
- 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. 12-19.
- 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. 5–13.

- Han Z., Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36. P. 914–944.
- Wei Cui, Feipeng Du, Jinchao Zhao, Yingkui Yang, Xiaolin Xie, Yiu-Wing Mai. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 495–500.
- Julia A. King, Michael D. Via, Jeffrey A. Caspary, Mary M. Jubinski, Ibragim Miskioglu, Owen P. Mills, Gregg R. Bogucki. Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties of Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 118. P. 2512–2520.
- Julia A. King, Michael D. Via, Michelle E. King, Ibragim Miskioglu, Gregg R. Bogucki. Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties: Comparison of Carbon Black/Polycarbonate and Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 121. P. 2273–2281.
- Su Yong Kwon, Il Min Kwon, Yong-Gyoo Kim, Sanghyun Lee, Young-Soo Seo. A large iscrease in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena. *Carbon*. 2013. Vol. 55. P. 285–290.
- Sheng Shen, Asegun Henry, Jonathan Tong, Ruiting Zheng and Gang Chen. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. *Nature nanotechnolody*. 2010. Vol. 5. P. 251–255.
- Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis. Carbon nanotube- polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35. P. 357– 401.

- Y. Agari, M. Tanaka, S. Nagai. Thermal Conductivity of a Polymer Composite Filled with Mixtures of Particles [Text]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987. Vol. 34. P. 1429–1437.
- Lin Chen, Ying-Ying Sun, Jun Lin, Xiao-Ze Du, Gao-Sheng Wei, Shao-Jian He, Sergei Nazarenko. Modeling and analysis of synergistic effect in thermal conductivity enhancement of polymer composites with hybrid filler [Text]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015. Vol. 81. P. 457–464.
- Ming-xia Shen, Yin-xin Cui, Jing He, and Yao-ming Zhang. Thermal conductivity model of filled polymer composites [Text]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2011. Vol. 18, № 5. P. 623–631.
- Scott Kirkpatrick. Percolation and Conduction [Text]. Reviews of modern physics. 1973. Vol. 45, № 4. P. 574–585.
- S. McLachlan, C. Chiteme, W.D. Heiss, Junjie Wu. The correct modelling of the second order terms of the complex ACconductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation [Text]. D – *Physica B*. 2003. Vol. 338. P. 256–260.
- 24. Малежик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В. Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического разложения // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78. – С. 938-943.
- 25. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля / Н.В. Лемеш, Э.А. Лысенков, Ю.П. Гомза и др. // Украинский химический журнал. 2010. Т. 76, №5. С. 29-36.
- Giovanni A. L. A Steady-State Apparatus to Measure the Thermal Conductivity of Solids // Int. J. Thermophys. – 2008. – Vol. 29. – P. 664–677.

#### 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  $\lambda = 57,5$  Вт/(м·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*<sub>кр</sub> 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  $\lambda = 0,54$  Вт/(м·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 Максвела 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 – двохвимірного (площинного) і трьохвимірного
 (об'ємного) 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 ІІ 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 І та їх коефіцієнтам теплопровідності, що змінюються від 1,0 до 45 Вт/(м·К). Друга модифікація пов'язана із застосуванням методу ІІ 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  $t_{\Gamma}^{H}$  відхідних газів котла в номінальному режимі 150...250 °C 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  $\approx 115$  °C;

- за показниками питомої теплопродуктивності, відносного об'єму і собівартості у широкому діапазоні зміни навантаження котлоагрегату та у номінальному режимі температури відхідних газів виконано порівняльний аналіз гладкотрубних водогрійних теплоутилізаторів з полімерних композитів групи А ïχ 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  $t_r^{\rm H} < 155$  °C вони мають вибиратися з групи А типоряду, при  $155 \le t_r^{\rm H} < 200$  °C – з групи В, що відповідає максимальній температурі експлуатації  $t_{\rm max}^{\rm ex} \approx 150$  °C і при  $t_r^{\rm H} \ge 200$  °C – з групи С з температурою  $t_{\rm max}^{\rm ex} \approx 195$  °C;

- проведено порівняльний аналіз теплотехнічних і вартісних характеристик пластинчатих теплоутилізаторів з пропонованих полімерних мікро- і нанокомпозитів груп A, B, і C 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 3 результатами визначення максимальних температур водогрійного повітрогрійного експлуатації робочих поверхонь i теплоутилізаторів вказаної комбінованої обґрунтовано системи 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. Обгрунтовано 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 конденсатоутворення 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.).

# додаток а

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробації результатів дисертації

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІ

## Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

- 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 газоводяных теплообменных аппаратов. Технологические системы. 2017. №3. С. 21-28. (н.б. <u>Index</u> <u>Copernicus</u>). (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, виборі полімерних композиційних матеріалів та аналізі результатів дослідження).
- 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* <u>Copernicus</u>). (Внесок здобувача: участь у постановці задачі, проведенні експериментальних досліджень та аналізі їх результатів).
- Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Особливості теплопровідності композитів на основі термопластичних полімерів та частинок алюмінію. 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).
- Дінжос Р.В., Лисенков Е.А., Фіалко Н.М. Моделювання теплопровідності полімерних композитів на основі поліметилметакрилату 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. Дінжос Р.В., Фіалко Н.М., Лисенков Е.А. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомпозитів наповниних 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, <u>Index</u> <u>Copernicus</u>). (Внесок здобувача: постановка задачі, участь у проведенні експериментів, аналізі результатів та формулюванні висновків по роботі).

- 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.
- Дінжос 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).
- Фіалко Н.М., Навродская Р.О., Дінжос 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 елементов теплоэнергетического оборудовани. *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).
- Фиалко H.M., Динжос P.B., Навродская P.A. 13. Долинский А.А., Теплофизические свойства низкотеплопроводных полимерных нанокомпозитов энергетического для элементов 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 ихтеплофизические 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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів 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 неизотермической 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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів на основі карбонанотрубок. 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 нанокомпозитів 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., Динжос Р.В., Шеренковський Ю.В., Навродська Р.А. Вплив наповнювача на кінетику кристалізації та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитів. Х Міжнародна наукова конференція «Проблеми теплофізики та теплоенергетики». Київ: Інститут технічної теплофізики НАН України, 23-25 травня, 2017. с. 67.
- 30.Фиалко Н.М., Динжос Р.В. Теплофизические основы создания полимерных микро- и нанокомпозитов для элементов энергетического оборудования. Матеріали IX 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. c. 378.
- 32.Динжос Р.В., Махровский В.М., Фиалко Н.М., Шеренковкий 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.Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Махровский В.М., Навродська Р.О. Особливості моделювання структурної релаксації в області склування полімерних нанокомпозиційних матеріалів. 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., Махровський В.М. Аналіз теплопровідності полімерних нанокомпозитів, наповнених алюмінієм Міжнародна науковопрактична 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.Динжос Р.В., Фиалко Н.М., Шеренковкий 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 ІІІ

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 науковометодичної 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 ІІ 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, В28С 5/46. Активатор нанодисперсних композиційних полімерних сумішей. Гуйтур В.І., Рехтета М.А., Дінжос Р.В. // опубл. 10.06.2014, бюл. №11.

## додаток б

# Акти впровадження

ООО «СВ Климатехника»» 54051 г. Николаев, а/я 116, Тел (факс):(0512) 55-18-20 Р/с 26007612351 в ПАО "МАРФИН БАНК" ОКПО 32508104, МФО 328168, Свид.НДС №19759106, ИНН 325081014036



ТОВ «СВ Климатехніка» 54051 м. Миколаїв, а/с 116, Тел (факс):(0512) 55-18-20 Р/р 26007612351 в ПАО «МАРФИН БАНК» ОКПО 32508104, МФО 328168, Свід. ПДВ №19759106, Інн 325081014036

Затверджую Ректор Миколаївського сімне Ссалинського очи чт. кор. ЦАПА країни, в.Д.Будак «Собраниської сала в д.Будак «Собраниської сала в д.Будак «Собраниської сала в д.Будак

Затверджую Директор Інституту технино теплофізики НАН України академік НАН Україницної теплофізнки А. Долинський 2015

АКТ

#### впровадження композиційних полімерних нанокомпозитних матеріалів для виробництва кондиціонерів та теплообмінників товариством з обмеженою відповідальністю "СВ Климатехніка" (ТОВ "СВ Климатехніка")

Миколаївським національним університетом ім. В.О.Сухомлинського (МНУ) спільно з Інститутом технічної теплофізики НАН України (ІТТФ) за завданням ТОВ "СВ Климатехніка" розроблено типоряд полімерних мікро- та нанокомпозитів з коефіцієнтом теплопровідності, що змінюється від 20 до 60 Вт/(м К), й максимальною температурою експлуатації, яка знаходиться в межах 390...470 К. Дану серію полімерних композиційних матеріалів було використано для виготовлення теплообмінних поверхонь, призначених як для обробки повітря в системах кондиціонування і вентиляції надводних кораблів та суден всіх типів і класів, так і в системах, призначених для підвищення температури приточного повітря. Досліджено можливості використання в якості елементів даного типоряду частково-кристалічних (поліетилену, поліпропілену, полікарбонату) і аморфного (поліметилметакрилата) полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками або мікрочастинками алюмінію.

До складу композиційного матеріалу входить поліетилен (з молекулярною масою 25000) та вуглецеві нанотрубки, які виготовлені методом CVD з етилену (англ. Chemical vapor deposition хімічне парофазне осадження). Питома площа поверхні УНТ, визначена адсорбцією  $N_2$ , становить 190 м<sup>2</sup>/г. Зовнішній діаметр УНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, складає 20 нм, довжина (1 ÷ 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм. Використані в якості наповнювача мікрочастинки алюмінію були отримані з алюмінієвої тирси за допомогою їх розтирання в кульовому млині до утворення частинок розміром (0,5 … 1) мкм.

Використання нанонаповнювача (вуглецеві нанотрубки) або мікронаповнювача (мікрочастинки алюмінію) дозволило отримати полімерні композити з регульованим спектром теплофізичних властивостей (коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт теплового розширення, питома теплоємність).

Зав. кафедрою фізики МНУ Зав. відділом малої енергетики Директор ТОВ "СВ Климатехніка" ІТТФ НАН України ім. В.О.Сухомлинського чл.-кор. НАН України, - м. наук, професор Holling Ю.І. Шмаков д. тех. наук професор Н.М. Фіалко Г.А. Терських Доцент кафедри фізики МНУ ім. В.О.Сухомлинського к. ф. - м. наук, доцент Р.В. Дінжос



Миколаївським національним університетом ім. В.О.Сухомлинського (МНУ) спільно з Інститутом технічної теплофізики НАН України (ІТТФ) за завданням Фермерського господарство "Орфей" було розроблено технологію виготовлення композиційних полімерних матеріалів та отримано типоряд полімерних мікро- та нанокомпозитів з коефіцієнтом теплопровідності, що змінюється від 20 до 60 Вт/(м·К). Дану серію полімерних композиційних матеріалів було використано при виготовленні теплообмінних поверхонь які використані в системі сушіння зернових культур у закритих приміщеннях. Досліджено можливості використання в якості елементів даного типоряду частково-кристалічних (поліетилену, поліпропілену, полікарбонату) і аморфного (поліметилметакрилата) полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками або мікрочастинками алюмінію.

До складу композиційного матеріалу входять вуглецеві нанотрубки, які виготовлені методом CVD з етилену (англ. Chemical vapor deposition - хімічне парофазне осадження). Зміст мінеральних домішок складає ~ 0,1%. Питома площа поверхні УНТ, визначена адсорбцією  $N_2$ , становить 190 м<sup>2</sup>/г. Зовнішній діаметр УНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, складає 20 нм, довжина (1 ÷ 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм. Використані в якості наповнювача мікрочастинки алюмінію були отримані з алюмінієвої тирси за допомогою їх розтирання в кульовому млині до утворення частинок розміром (0,5 ... 1) мкм.

Основні параметри запропонованого композиційного матеріалу було визначено в залежності від умов експлуатації теплообмінних поверхонь. Виготовлена з даної сировини продукція була перевірена в лабораторіях МНУ та ІТТФ щодо комплексу її теплофізичних та механічних властивостей. Було встановлено, що основними показниками дана продукція не поступається традиційним аналогам, для виготовлення яких використовується метали або їх сплави.

Використання нанонаповнювача (вуглецеві нанотрубки) або мікронаповнювача (мікрочастинки алюмінію) дозволило отримати полімерні композити з регульованим спектром теплофізичних властивостей (коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт теплового розширення, питома теплоємність).

Зав. кафедрою фізики МНУ ім. В.О.Сухомлинського л. ф. - м. наук, професор <u>2011</u> Ю.І. Шмаков

Доцент кафедри фізики МНУ ім. В.О.Сухондинського к. ф. - м. наук, доцент \_\_\_\_\_\_\_Р.В. Дінжос

Зав. відділом малої енергетики ІТТФ НАН України чл.-кор. НАН України, д. тех. наук, професор Н.М. Фіалко

Затверджую Ректор Миколаївського національного університету ім. В.О.Сухоманнського чл.-кор. НАПН України, професор В.Д.Будак hnaan 2013 p. HM . OI MUH

Затверджую енеральний инректор ЗОВ «Рубіжанський Трубний Завод» Э Я.В.Метьолкін 2013 p.

AKT

Ми, що нижче підписалися, представники Рубіжанського трубного заводу: головний інженер Твердохлєбов О.Г. з одного боку і представники Миколаївського національного університету ім. В.О.Сухомлинського зав. кафедрою фізики, д.ф.-м.н., професор Муленко І.О., доцент кафедри фізики Дінжос Р.В. з іншого боку склали даний акт про впровадження результатів науково-дослідної роботи по технології виготовлення грануляту наповненого вуглецевими нанотрубками, який використовується у виробництві поліетиленових водопровідних труб та поліетиленових труб для газопостачання на Рубіжанському трубному заводі.

До складу грануляту входить поліетилен (з молекулярною масою 25000) та вуглецеві нанотрубки, які виготовлені методом CVD з етилену (англ. Chemical vapor deposition - хімічне парофазного осадження). Зміст мінеральних домішок складає ~ 0,1%. Питома площа поверхні УНТ, визначена адсорбцією  $N_2$  становить 190 м<sup>2</sup>/г. Зовнішній діаметр УНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, складає 20 нм, довжина (1 ÷ 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм. Питома провідність  $\sigma$  УНТ в порошкоподібному стані, стислих при 15 ТПА, становить 10 См/см уздовж осі стиснення.

Використання нанонаповнювача (вуглецеві нанотрубки) при виробництві дозволило отримати полімерні труби з регульованим спектром теплофізичних властивостей (коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт теплового розширення, питома теплоємність). За рахунок зменшення наповнення, зменшується потреби у наповнювачі в грануляті, який використовується при виробництві полімерних труб.

Зав. кафедрою фізики МНУ ім. В.О.Сухомлинського д. ф. - м. наук, професор І.О. Муленко 1

Доцент кафедри фізики МНУ ім. В.О.Сухомлинського к. ф. - м. наук, лоцент Р.В. Дінжос

Головний інженер О.Г.Твердохлєбов

408

Затверджую Ректор Маколаївського національного HIBODCHTET м. В.О.Сухомлинського кар. НАННУкраїни, професор В.Д.Будак 2013 p. Y1610 - 010 MHROJI

Затверджую Директор ТзОВ "Келуський трубний завод" А.М.Найла 2013 p. 35

АКТ впровадження нанонаповнювача (вуглецевих нанотрубок) для виробництва поліетиленових труб Калуського трубного заводу (КаТЗ)

Миколаївським національним університетом ім. В.О.Сухомлинського за завданням Калуського трубного заводу (КаТЗ) розроблені серії грануляту ПЕ-ВН (поліетилен / вуглецеві нанотрубки) із вмістом вуглецевих нанотрубок від 0,4 до 0,8 (масових) %. Вказаний гранулят використаний при виробництві поліетиленових водопровідних труб та поліетиленових труб для газопостачання на Калуському трубному заводі.

До складу грануляту входить поліетилен (з молекулярною масою 25000) та вуглецеві нанотрубки, які виготовлені методом CVD з етилену (англ. Chemical vapor deposition - хімічне парофазного осадження). Зміст мінеральних домішок складає ~ 0,1%. Питома площа поверхні УНТ, визначена адсорбцією  $N_2$  становить 190 м<sup>2</sup>/г. Зовнішній діаметр УНТ, визначений за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів, складає 20 нм, довжина (1 ÷ 5) мкм, товщина стінок ~ 5 нм. Питома провідність о УНТ в порошкоподібному стані, стислих при 15 ТПА, становить 10 См/см уздовж осі стиснення.

Університетом розроблена технологія виготовлення грануляту (ПЕ-ВН) для КаТЗ. Основні параметри запропонованого грануляту було розраховано в залежності від умов експлуатації полімерних труб. Виготовлена з даної сировини продукція була перевірена в лабораторіях університету та в заводській лабораторії на комплекс теплофізичних та механічних властивостей. Було встановлено за основними показниками: дана продукція не поступається стандартному грануляту, в якому використовують мікронаповнювач – сажа (технічний вуглець) при наповненні ним поліетилену у 2.0-2.5 (масових) %.

Використання нанонаповнювача (вуглецеві нанотрубки) при виробництві дозволило отримати полімерні труби з регульованим спектром теплофізичних властивостей (коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт теплового розширення, питома теплоємність). За рахунок зменшення наповнення, зменшується потреби у наповнювачі в грануляті, який використовується при виробництві полімерних труб. Техніко-економічне обґрунтування показало, що модернізація обладнання окупається у перши півроку.

Зав. кафедрою фізики МНУ ім. В.О.Сухомлинського д. ф. - м. науж професор I.О. Муленко Доцент кафедри фізики МНУ

Доцент кафедри фізики МНУ ім. В.О.Сухомлинського к. ф. - м. наук, доиснт

Р.В. Дінжос

Головний інженер T3OB "KaT3" Бабяк Ц.І