

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 62.23.Pq, 64.60.ah, 66.70.Hk, 72.80.Tm, 81.05.Lg, 81.05.Qk, 82.35.Np

Електропровідність та теплопровідність металополімерних композитів

А. І. Місюра, Є. П. Мамуня*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна
*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна*

В роботі досліджено електропровідні та теплопровідні властивості полімерних композитів на основі епоксидної смоли (ЕС), наповненої дисперсними металами — міддю (Cu) та ніклем (Ni). Встановлено, що електропровідність композитів має перколяційний характер зі значенням порогу перколяції у 9,9% об. та 4,0% об. для композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni відповідно. Використано декілька теоретичних моделей для опису теплопровідності досліджуваних композитів. За допомогою моделювання Ліхтенекера знайдено значення параметра теплопровідності дисперсної фази композитів, що становить 35 Вт/(м·К) для Cu та 13 Вт/(м·К) для Ni. Показано, що наповнювач впливає на молекулярну рухливість ЕС; це виражається у збільшенні температури склування композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni.

Ключові слова: металополімерні композити, електропровідність, теплопровідність, температура склування.

The electroconductive and thermal conductive properties of polymer com-

Corresponding author: Andrii Ivanovych Misiura
E-mail: andrii_misiura@ukr.net

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine
*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48 Kharkiv Highway, UA-02160 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. I. Misiura and Ye. P. Mamunya, Electrical Conduction and Thermal Conduction of Metal–Polymer Composites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 3: 311–326 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.03.0311.

posites are investigated. Studied composites are based on epoxy resin (ER) with dispersed copper (Cu) and nickel (Ni). The electrical conductivity of composites obeys the percolation theory with the percolation threshold equal to 9.9% vol. and 4.0% vol. for the ER–Cu and ER–Ni composites, respectively. Several theoretical models are used to describe the thermal conductivity of the metal-filled composites. Using the Lichtenecker model, the value of the thermal conductivity of the composites' dispersed phase is found to be 35 W/(m·K) for Cu and 13 W/(m·K) for Ni, that is much less than the thermal conductivity of solid metals. As shown, the filler affects the molecular mobility of polymer matrix that leads to the increase of the glass-transition temperature of the ER–Cu and ER–Ni composites.

Key words: metal–polymer composites, electrical conduction, thermal conduction, glass-transition temperature.

В работе исследованы электропроводящие и теплопроводящие свойства полимерных композитов на основе эпоксидной смолы (ЭС), наполненной дисперсными металлами — медью (Cu) и никелем (Ni). Установлено, что электропроводность композитов имеет перколяционный характер, со значением порога перколяции 9,9% об. и 4,0% об. для композитов ЭС–Cu и ЭС–Ni соответственно. Использовано несколько теоретических моделей для описания теплопроводности исследуемых композитов. С помощью модели Лихтенекера найдено значение параметра теплопроводности дисперсной фазы композитов, которое составляет 35 Вт/(м·К) для Cu и 13 Вт/(м·К) для Ni. Показано, что наполнитель влияет на молекулярную подвижность ЭС, что выражается в увеличении температуры стеклования композитов ЭС–Cu и ЭС–Ni.

Ключевые слова: металлополимерные композиты, электропроводность, теплопроводность, температура стеклования.

(Отримано 27 грудня 2017 р.)

1. ВСТУП

Полімерні композити вивчаються протягом багатьох років, оскільки є можливість змінювати та контролювати властивості таких матеріалів і цим самим розширювати область їх застосування. Одним з напрямів досліджень є металонаповнені полімерні композити. Такі матеріали володіють електропровідними, поліпшеними теплопровідними характеристиками та мають розширений спектр механічних характеристик, тоді як параметри переробки таких матеріалів близькі до чистих полімерів. Провідні полімерні композити мають широку сферу застосування [1]: аерокосмічна та літакобудівна галузі [2, 3], біомедицина [4], електроніка [5], інші галузі промисловости [6, 7]. Властивості металлополімерних композитів визначаються природою та концентраційним

співвідношенням фаз у композиті, формою та розмірами частинок наповнювача, морфологією системи, характером взаємодії між частинками наповнювача та матрицею композиту [8].

Електропровідність металонаповнених полімерних композитів має перколяційний характер. Тобто, коли концентрація дисперсного наповнювача в композиті досягає певного критичного значення ϕ_c (поріг перколяції), наповнювач утворює провідні ланцюги, і композит стає провідним [9]. При цьому відбувається скачок провідності на декілька порядків. Для багатьох реальних систем, з випадковим розподілом частинок наповнювача, значення порогу перколяції лежить в широкому концентраційному інтервалі. В роботі [10] одержані значення порогу перколяції для різних комбінацій полімер/металевий наповнювач: епоксидна смола/кобальт — 19% об.; епоксидна смола/нікель — 35% об.; силікон/кобальт — 27% об.; силікон/нікель — 17% об.; поліуретан/кобальт — 22% об. наповнювача. В статті [11] досліджено електропровідність полімерного композиту на основі поліаніліну (ПАНІ) наповненого частинками срібла (Ag). Поріг перколяції такої системи становить 16,2% об. Також відмічено, що при концентрації 30% об. Ag спостерігається значна кількість агрегатів, розмір яких сягає десятків мікрон. В той же час для системи ПЕНГ/Ag [12] значення ϕ_c становить 9,9% об. Авторами роботи [13] досліджено електропровідні характеристики композитів на основі ПЕНГ та ЛПЕНГ, наповнених частинками Cu; у обох систем поріг перколяції становить 18,7% об. Також в цій роботі вказано, що максимальна електропровідність для системи ПЕНГ/Cu є вищою, ніж для ЛПЕНГ/Cu, автори пояснюють такий ефект більшою мобільністю полімерних ланцюгів матриці ПЕНГ. При використанні наповнювача у вигляді нановолокон в роботі [14] спостерігалось значне зменшення порогу перколяції. Для системи полістирол/мідь значення ϕ_c лежить в інтервалі від 0,25 до 0,75% об., а для системи полістирол/срібло значення ϕ_c лежить в інтервалі від 0,5 до 0,75% об. В роботах [15, 16] досліджується вплив розміру та форми частинок на провідність композиту. Встановлено, що зменшення розміру частинок і збільшення співвідношення між малою та великою віссю частинки призводить до зменшення концентрації наповнювача, яка необхідна для утворення провідних ланцюгів в полімерній матриці.

Модифікація полімерних матеріалів наповнювачем також впливає на теплопровідність такої композитної системи. При введенні в полімерну матрицю металічних частинок теплопровідність композиту зростає, але цей процес не носить перколяційного характеру, як для електропровідності. Перенесення тепла в металополімерних композитах відбувається як через фазу наповнювача, так і через фазу матриці. Теплопровідність таких компо-

зитів залежить від природи матриці та наповнювача, їх об'ємних співвідношень, розміру, форми та орієнтації частинок наповнювача [17]. Існує багато теоретичних моделей для опису теплопровідності наповнених композитних матеріалів [18, 19], деякі з них ліпше описують теплопровідність при малих концентраціях наповнювача, деякі — при середніх і великих концентраціях наповнювача.

В роботі [20] досліджено теплопровідність системи полістирол/мідь. Виготовлено два типи зразків: а) за допомогою електролізу кульки полістиролу вкривали тонким шаром міді; б) зразки виготовлено методом гарячого пресування. Теплопровідність композиту типу (а) (при 23% об. Cu) становить 26,14 Вт/(м·К), в той час для композиту типу (б) теплопровідність — 0,45 Вт/(м·К), при тій же концентрації наповнювача. Така різниця пояснюється морфологією цих двофазних систем. Композит (а) створює провідну сітку з мідних оболонок при малій концентрації наповнювача (2% об. Cu), на відміну від композиту (б). Авторами статті [21] досліджено теплопровідність композитного матеріалу на основі поліпропілену наповненого міддю з розміром частинок у 30 мкм і 300 мкм. Встановлено, що значення теплопровідності більше для композитів з частинками наповнювача меншого розміру. Подібний результат одержано для системи ПЕВГ/ Al_2O_3 [22].

Таким чином, можна констатувати різноманіття даних за впливом природи наповнювача та його характеристик на електричні та теплопровідні властивості металополімерних композитів. Метою даної роботи є дослідження електропровідних та теплопровідних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, наповненої частинками міді та нікелю.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки полімерних композитів виготовлено на основі епоксидної смоли (ЕС) ЕД-20 (ДСТУ 2093-92). Твердження композицій проводилось за допомогою поліетиленполіаміну (ПЕПА) (ТУ 6-02-594-75), який взято у співвідношенні 10 мас. ч. ПЕПА на 100 мас. ч. смоли. В якості наповнювача використано наступні метали: електролітична дисперсна мідь (Cu) дендритної форми з розміром частинок у 50–70 мкм (ДСТУ 4960-75) і карбонільний нікель (Ni) сферичної форми з діаметром частинок у 8–12 мкм (ДСТУ 9722-79). Оптичні зображення частинок наповнювача представлено на рис. 1. Концентрація дисперсної фази в композиті становить 8–25% об. для Cu та 2–40% об. для Ni.

Металополімерні композиції одержано механічним змішуванням смоли та дисперсного наповнювача з подальшим додаванням отверджувача та вакуумуванням для видалення повітряних

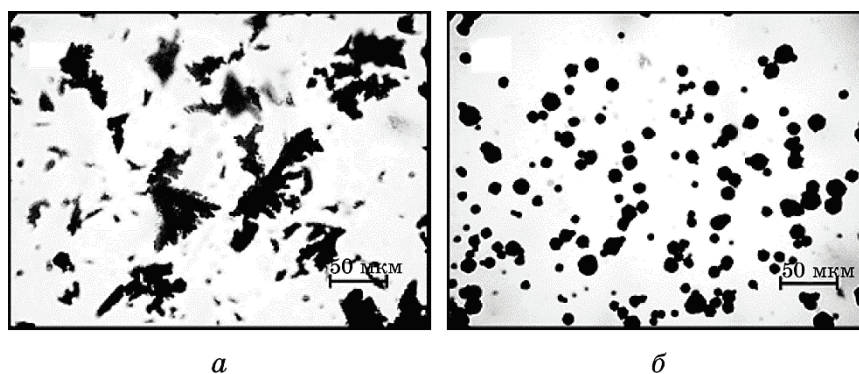


Рис. 1. Оптичні зображення частинок наповнювача Cu (а) та Ni (б).

Fig. 1. Optical images of filler particles Cu (a) and Ni (b).

включень. Для виготовлення зразків рідку вакуумовану композицію поміщали у форму, виготовлену з тефлону, і тверднули в термошафі при температурі 70°C протягом 4 годин в спеціальному пристрої, де форма оберталася зі швидкістю 1 об./с для запобігання осідання металевих частинок. Наприкінці, зразки було піддано шліфуванню для усунення поверхневого шару, що збагачений полімером.

Для мірянй електро- та теплопровідности використовували зразки у вигляді дисків з діаметром у 30 мм і товщиною приблизно у 1,5 мм. Дослідження динамічної механічної аналізи проводили на зразках прямокутної форми з розмірами 30×5×1,5 мм³.

Виміри електропровідности проводили при постійному струмі відповідно до ДСТУ 6433.2-71 і ДСТУ 20214-74. Виміри опору зразків здійснювали двоелектродною методою за допомогою тераомметра Е6-13А при різниці потенціалів між латунними електродами у 100 В.

Виміри теплопровідности здійснювалися за допомогою приладу для виміру теплопровідности неметалічних матеріалів моделю ІТ-4 (ДСТУ 15150-69).

Дослідження температури склування проводилося за допомогою динамічної механічної аналізи (ДМА) в температурному інтервалі від 20 до 180°C зі швидкістю нагріву 5°C/хв., за допомогою реометру AR 2000ex (TA Instruments, США) зі спеціальною насадкою. Міряння здійснювалося у режимі вимушених синусоїдальних коливань з частотою 1 Гц.

3. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИТІВ

Експериментальні значення електропровідности (σ) досліджува-

них композитів вираховували за допомогою рівняння:

$$\sigma = \frac{h}{RS}, \quad (1)$$

де h — товщина зразка, R — опір зразка, S — ефективна площа досліджуваного зразка (в експерименті ефективна площа зразка задавалася діаметром електроди $d = 2$ см).

На рисунку 2 представлено концентраційну залежність електропровідності композитів ЕС–Cu і ЕС–Ni в напівлогаритмічних координатах $\lg[\sigma, \text{См/см}] \sim \varphi$.

Перколяційна теорія пропонує рівняння для опису електропровідності композитного матеріалу в області $\varphi > \varphi_c$, матриця якого є діелектриком, а наповнювач — провідником [9]:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t, \quad (2)$$

де σ_0 — параметер, що визначає провідність дисперсного наповнювача, φ — концентрація наповнювача в композиті, φ_c — значення порогу перколяції, t — критичний індекс. Розрахункове значення провідності досліджуваних композитів представлено на рис. 2 у вигляді суцільної лінії.

Для побудови розрахункової кривої, що описує електропровідність композитів, потрібно знайти значення параметрів перколя-

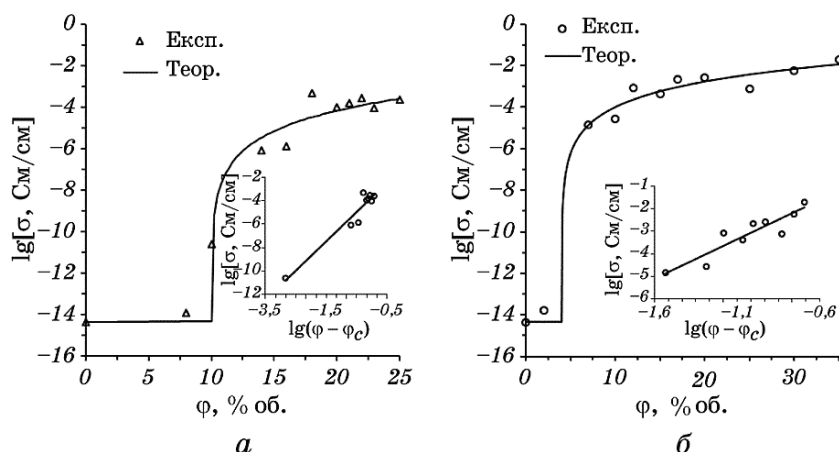


Рис. 2. Концентраційна залежність електропровідності: експериментальна (точки) та розрахункова (лінії) для композитів ЕС–Cu (а) та ЕС–Ni (б); вставки — фітінг експериментальних даних.

Fig. 2. Concentration dependence of electrical conductivity: experimental (dots) and calculated (lines) for the composites of ER–Cu (a) and ER–Ni (b); insertion is a fitting of experimental data.

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри перколяційного рівняння для композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni.**TABLE 1.** Parameters of the percolation equation for the ER–Cu and ER–Ni composites.

Параметер	ЕС–Cu	ЕС–Ni
t	3,3	2,9
σ_0 , См/см	0,14	0,33
φ_c , % об.	9,9	4,0

ційного рівняння (2). Вони визначаються з фітінгу експериментальних даних, використовуючи рівняння (3). Для цього рівняння (2) переписано у логаритмічному (лінійному) вигляді:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + t \lg(\varphi - \varphi_c). \quad (3)$$

Нахил прямої, що збігається з експериментальними значеннями, відповідатиме величині критичного індексу t , а $\lg \sigma_0$ — значення, що відтинає пряма від осі ординат, побудованої з точки на вісі абсцис $\lg(\varphi - \varphi_c) = 0$. Фітінг експериментальних даних для відповідних композитів наведено на рис. 2 у вигляді вставок. Параметри перколяційного рівняння занесено у табл. 1.

Проведені дослідження показали, що полімерні композити, наповнені дисперсними металами, демонструють перколяційний характер електропровідності з параметрами рівняння перколяції, наведеними в табл. 1.

З одержаних результатів можна зробити висновок, що пороги перколяції для композитів, наповнених різними видами дисперсних металів, а саме, міддю та ніклем, відрізняються. Тобто параметри провідності композитних матеріалів залежать від природи, форми та розміру дисперсних частинок металу. Результати дослідження показують, що значення провідності дисперсного наповнювача $\sigma_0(\text{Ni}) > \sigma_0(\text{Cu})$ (хоча електропровідність міді більше, ніж у нікелю) та значення $\varphi_c(\text{ЕС–Cu}) > \varphi_c(\text{ЕС–Ni})$. Це вказує на те, що частинки Cu вкриті оксидним шаром, що значно погіршує електропровідні характеристики композиту.

4. ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИТІВ

Є багато теоретичних і напівемпіричних моделей, за допомогою яких описують концентраційну поведінку теплопровідності наповнених полімерних композитів. Всі ці моделі дають значення, що лежать в межах від найбільшої теплопровідності до най-

меншої. Найбільше значення теплопровідності досягається тоді, коли система представляє собою паралельні фази, які розташовані в напрямку теплового потоку (паралельно до нього). Таку систему можна описати паралельним моделем, що відповідає рівнянню [19]:

$$\lambda_c = (1 - \varphi)\lambda_p + \varphi\lambda_f, \quad (4)$$

де λ_c , λ_p , λ_f — теплопровідність композиту, полімерної матриці та наповнювача відповідно, φ — концентрація наповнювача в композиті.

Найменшому значенню λ_c відповідає система, в котрій фази композиту укладено одна на одну в напрямку теплового потоку (перпендикулярно до нього). Таку систему можна описати послідовним моделем, що задається рівнянням [19]:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1 - \varphi}{\lambda_p} + \frac{\varphi}{\lambda_f}. \quad (5)$$

Теплопровідність двофазних систем лежить в області, обмеженій кривими, які відповідають рівнянням (4) та (5), тобто вона не може перевищувати найбільшу провідність (4) і бути меншою за найменшу провідність (5). Це стосується як експериментальних даних, так і теоретичних розрахунків для різних моделей.

Ліхтенекер запропонував рівняння для опису теплопровідності композиту, з випадковим розподілом наповнювача [9], де величини вмісту суцільної фази та наповнювача містяться у показнику степеня:

$$\lambda_c = \lambda_p^{(1-\varphi)} \lambda_f^\varphi. \quad (6)$$

Тому це рівняння зручніше використовувати у логаритмічному вигляді:

$$\lg \lambda_c = (1 - \varphi) \lg \lambda_p + \varphi \lg \lambda_f. \quad (7)$$

Використовуючи потенціальну теорію, Максвелл одержав точний розв'язок для провідності випадково розподілених та невзаємодійних сфер в однорідному середовищі. Рівняння Максвелла для теплопровідності має вигляд [23]:

$$\lambda_c = \lambda_p \frac{\lambda_f + 2\lambda_p + 2\varphi(\lambda_f - \lambda_p)}{\lambda_f + 2\lambda_p - \varphi(\lambda_f - \lambda_p)}. \quad (8)$$

Цей модель добре описує теплопровідність композитів при малих концентраціях наповнювача. Проте, при високих концентраціях

наповнювача, коли частинки починають дотикатися одна до одної та створювати провідні ланцюги, розрахункове значення теплопровідності не відповідає одержаним експериментальним результатам і дає занижені значення теплопровідності [19].

Також для опису теплопровідності композитів було запропоновано формулу Льюїса–Нільсена [18]:

$$\lambda_c = \lambda_p \left(\frac{1 + AB\varphi}{1 - B\psi\varphi} \right), \quad (9)$$

$$B = \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_p} - 1 \right) \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_p} + A \right)^{-1}, \quad (10)$$

$$\psi = 1 + \frac{(1 - \varphi_m)\varphi}{\varphi_m^2}. \quad (11)$$

де A — константа, що залежить від форми й орієнтації дисперсних частинок, φ_m — константа, при якій спостерігається максимальне наповнення композиту; значення констант для різних типів частинок наведено в роботі [24]. Підхід Льюїса–Нільсена достатньо непогано описує теплопровідність композиту в широкому концентраційному інтервалі, оскільки враховує морфологічні особливості композиту.

Одним з поширених моделей для опису теплопровідності композитного матеріалу є модель Бруггемана. Він уможливорює враховувати геометрію дисперсного наповнювача й описується рівнянням [25]:

$$1 - \varphi = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_p - \lambda_f} \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_c} \right)^{\left(\frac{1}{1+x} \right)}, \quad (12)$$

де x — параметер, що відповідає за геометрію частинок; для сферичних частинок $x = 2$. Основний підхід цього моделю передбачає, що композитний матеріал може бути побудований поступово, із введенням нескінченно малих змін у вже наявний матеріал. Такий підхід описано диференційними рівняннями; тому він називається теорією диференційного ефективного середовища. Перевага даного підходу полягає в тому, що він охоплює широкий спектр матеріалів: композитів, нанофлюїдів (нанорідин), пористих матеріалів, аерозолів. За допомогою цієї методи можна розраховувати параметри для багатокомпонентної системи [25].

Достатньо поширеним є й модель Чена–Вачона [23]. Його використовують для прогнозування теплопровідності композитів з вмістом наповнювача, меншим за 50%:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \left\{ C(\lambda_p - \lambda_f) \left[\lambda_p + B(\lambda_f - \lambda_p) \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \ln \frac{\left[\lambda_m + B(\lambda_f - \lambda_p) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{B}{2} \left[C(\lambda_m - \lambda_f) \right]^{\frac{1}{2}}}{\left[\lambda_m + B(\lambda_f - \lambda_p) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{B}{2} \left[C(\lambda_m - \lambda_f) \right]^{\frac{1}{2}}} + \frac{1 - B}{\lambda_p}, \quad (13)$$

$$B = \left(\frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ та } C = \frac{-4}{B}. \quad (14)$$

Коефіцієнти B та C запропоновано Окамото та Ішідую [26] для врахування ступеня максимального наповнення композиту.

На рисунку 3 наведено одержані експериментальні значення теплопровідності композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni, а також розраховані значення λ_c за вищевказаними моделями. З наведених рисунків можна побачити, що одержані експериментальні значення теплопровідності досліджуваних композитів і значення, розраховані за різними моделями, лежать в області, що обмежена найбільш і найменш ймовірними значеннями теплопровідності дос-

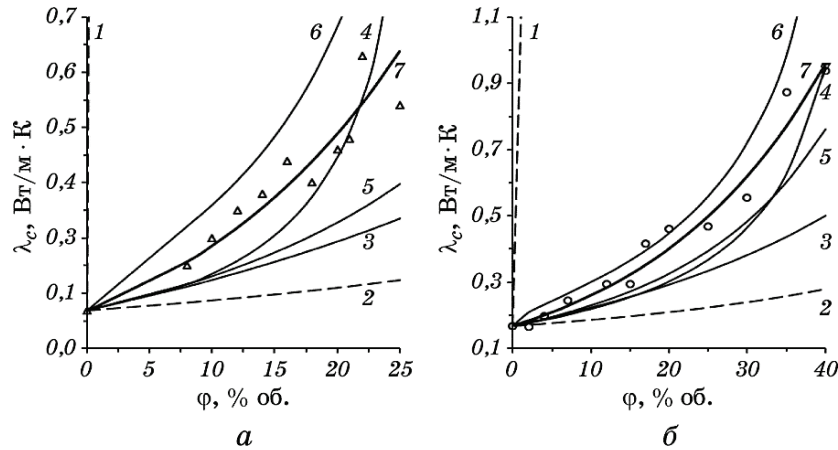


Рис. 3. Концентраційна залежність теплопровідності: експериментальна (точки) та розрахункові (криві) для композитів ЕС–Cu (а) та ЕС–Ni (б). Моделі: 1 — паралельний; 2 — послідовний; 3 — Максвелла; 4 — Льюїса–Нільсена; 5 — Бруггемана; 6 — Чена–Вачона; 7 — Ліхтенекера.

Fig. 3. Concentration dependence of the thermal conductivity: experimental (dots) and calculation (curves) for the composites EU–Cu (a) and EU–Ni (b). Models: 1—parallel; 2—sequential; 3—of Maxwell; 4—of Lewis and Niels; 5—Bruggeman; 6—of Cheng and Vachon; 7—of Lichtenecker.

ліджуваних композитів (пунктирні криві на рисунку).

Розрахунки за моделю Максвелла (рівняння (8)) дають занижені значення λ_c для композитів, особливо в області $\varphi > 15\%$ об. для Ni та $\varphi > 10\%$ об. Cu. Для ЕС–Cu невідповідність між експериментальними та теоретичними даними більша, ніж для ЕС–Ni. Це пояснюється тим, що у моделю Максвелла передбачаються частинки сферичної форми, а використані у дослідженні частинки міді — дендритної форми.

Модель Бруггемана (рівняння (12)) дає дещо вищі значення теплопровідності, ніж модель Максвелла, оскільки цей модель враховує форму частинок наповнювача (сфери чи то циліндри). Розрахунки для композиту ЕС–Ni більше наближаються до експериментальних даних, оскільки частинки ніклю мають сферичну форму, але розраховані значення все одно менші, ніж експериментально одержані.

Модель Льюїса–Нільсена (рівняння (9)) дає значення теплопровідності композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni, які наближаються до одержаних експериментальних даних. Це є наслідком того, що даний модель враховує форму дисперсного наповнювача та коефіцієнт максимального наповнення.

У моделю Чена–Вачона (рівняння (13)) враховано коефіцієнт максимального наповнення, і цей модель дає близькі значення теплопровідності для досліджуваних композитів, особливо для ЕС–Ni. Хоча розраховані значення теплопровідності дещо більші, ніж експериментально одержані.

Найбільшу відповідність експериментальним даним демонструє модель Ліхтенекера (рівняння (6)), який використали ми для опису теплопровідності досліджуваних композитів. Підбираючи відповідне значення λ_f , можна покласти розрахункову криву на експериментальні точки. За такої процедури стає можливим визначення λ_{df} — теплопровідності металевого порошку наповнювача. Тобто такий підхід уможливорює кількісно визначити теплопровідність саме дисперсної фази матеріялу. Для полімерного композиту, наповненого міддю, $\lambda_{df} = 35$ Вт/(м·К), а ніклем — $\lambda_{df} = 13$ Вт/(м·К). Ці значення є значно нижчими, ніж теплопровідність відповідних металів λ_f у блочному вигляді, які використовуються у всіх моделях. Розрахункові параметри за моделю Ліхтенекера λ_p , λ_f , λ_{df} для теплопровідності композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni занесено до табл. 2.

Взагалі-то, визначення величини теплопровідності дисперсної фази, тобто металевого порошку, є складним завданням, оскільки вимірювання теплопровідності порошоків становить значні експериментальні та теоретичні труднощі. По-перше, звичайні прилади розраховані на вимірювання твердих блочних матеріялів (або рідин) і унеможливорює вимірювання порошку. По-друге, по-

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри теплопровідності для композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni.**TABLE 2.** Parameters of the thermal conductivity for the ER–Cu and ER–Ni composites.

Композит	λ_p , Вт/(м·К)	λ_f , Вт/(м·К)	λ_{df} , Вт/(м·К)	λ_f/λ_{df}	N
ЕС–Cu	0,173	400	35	11,4	0,088
ЕС–Ni	0,173	90	13	6,9	0,144

рошок є двофазною системою (частинки/повітря) і безпосередньо виміряні значення теплопровідності порошку відносяться до теплопровідності цієї двофазної системи, а не тільки до теплопровідності частинок порошку.

Теплопровідність металу у вигляді порошку (λ_{df}) є меншою, ніж для блочного матеріалу (λ_f); відношення λ_f/λ_{df} перевищує десятковий порядок для міді і є близьким до 7 для нікелю (див. табл. 2). Таке співвідношення можна пояснити наявністю великого термічного опору на межі поділу частинка/частинка та частинка/полімер, що погіршує поширення теплового потоку вздовж кластеру, утвореного частинками металевого наповнювача, та обмежує значення теплопровідності в металонаповнених композитах [27]. Перенесення тепла в наповненому композиті здійснюється як через фазу матриці, так і через фазу наповнювача і на межі частинка–частинка та полімер–частинка відбувається розсіяння фононів, які переносять тепловий потік. З огляду на це, теплопровідність металевого порошку можна записати як:

$$\lambda_{df} = N\lambda_f, \quad (15)$$

де N — коефіцієнт термічного опору дисперсної фази (значення N для міді і нікелю наведено в табл. 2). Якщо термічні опори відсутні, то λ_{df} дорівнює λ_f , і коефіцієнт $N = 1$. Тобто, чим менше значення N , тим більший вплив термічних опорів. Таким чином, вводячи коефіцієнт N через рівняння (15) можна переписати модель Ліхтенекера (рівняння (6)), використовуючи значення теплопровідності блочних металів:

$$\lg \lambda_c = (1 - \phi) \lg \lambda_p + \phi \lg(N\lambda_f). \quad (16)$$

5. ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ

За допомогою ДМА досліджено коефіцієнт втрат механічної енергії $\text{tg} \delta = G''/G'$ в широкому інтервалі температур, що включає об-

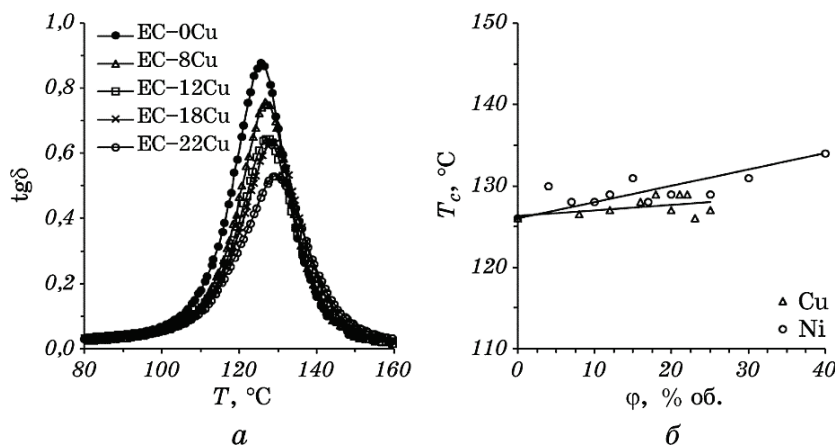


Рис. 4. Температурна залежність піку втрат механічної енергії ($\text{tg}\delta$) для композиту ЕС-Сu (а) та концентраційна залежність температури склування композитів ЕС-Сu та ЕС-Ні (б).

Fig. 4. Temperature dependence of the mechanical loss ($\text{tg}\delta$) peak for the ER-Cu composite (a), concentration dependence of the glass transition temperature for the ER-Cu and ER-Ni composites (b).

ласть переходу зі склоподібного у високоеластичний стан, якому відповідає температура склування T_g .

На рисунку 4 представлено температурну залежність тангенса кута втрат механічної енергії ($\text{tg}\delta$) та концентраційну залежність температури склування досліджуваних композитів. З графіка видно, що зі збільшенням концентрації наповнювача, спостерігається зсув піку $\text{tg}\delta$ в область більш високих температур. Для композиту ЕС-Ні спостерігається подібна залежність. Звичайно, температуру піку $\text{tg}\delta$ асоціюють з температурою склування композиту T_g . З рисунку 4, б можна бачити, що T_g досліджуваних композитів зростає лінійно зі збільшенням вмісту наповнювача. Це можна пояснити тим, що поверхні наповнювача в композиті обмежують тепловий рух полімерних ланцюгів, що і приводить до зсуву T_g в область більш високих температур. Тобто наповнювач впливає на молекулярну рухливість полімеру. Для композиту ЕС-Ні зміна T_g є більш ярко вираженою, оскільки частинки Ні мають більшу питому площу поверхні, ніж частинки Сu, і тим самим фаза ніклю взаємодіє з більшою кількістю полімерних ланцюгів.

6. ВИСНОВКИ

1. В даній роботі вивчено електропровідні та теплопровідні влас-

тивості металополімерних композитів, а також температуру їх склування, залежно від вмісту наповнювача. В якості об'єктів дослідження обрано епоксидну смолу, наповнену частинками міді та ніклю.

2. Електропровідність металонаповнених композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni підкоряється перколяційній теорії, значення ϕ_c для системи ЕС–Cu становить 9,9% об., в той же час для системи ЕС–Ni — 4,0% об. Розраховано параметри перколяційного рівняння для обох систем. На їх основі можна припустити, що частинки міді вкриті оксидним шаром, який погіршує електропровідні характеристики композиту.

3. Теплопровідність, на відміну від електропровідності, не носить перколяційного характеру. Концентраційну залежність теплопровідності композитів ЕС–Cu та ЕС–Ni оцінено за допомогою декількох моделей. Показано, що модель Ліхтенекера дає найкращу відповідність між розрахованими даними й експериментальними результатами. Використання цього моделю уможливило визначити величину теплопровідності порошків наповнювачів, значення якої становлять $\lambda_{df} = 35$ Вт/(м·К) для Cu та $\lambda_{df} = 13$ Вт/(м·К) для Ni, що майже на порядок менше від теплопровідності цих металів в блочному стані. Такий ефект можна пояснити наявністю великого термічного опору на межі поділу частинка/частинка та частинка/полімер, що погіршує поширення теплового потоку вздовж кластеру, утвореного частинками наповнювача.

4. Температура склування досліджуваних композитів зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази. Це є наслідком того, що поверхня наповнювача обмежує рухливість полімерних ланцюгів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. ul Haq and Z. Gang, *Emerging Materials Research*, **5**, No. 1: 153 (2016).
2. S. Atique, N. Probha, and A. Nafi, *International Conference on Mechanical, Industrial and Energy Engineering (Dec. 26–27, 2014, Khulna, Bangladesh)* p. 140287-1.
3. N. Nayak, *International Journal of Scientific and Research Publications*, **4**, No. 9: 1 (2014).
4. G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, *RSC Advances*, **5**: 37553 (2015).
5. I. Plesa, P. Notingher, S. Schlogl, C. Sumeder, and M. Muhr, *Polymers*, **8**, No. 5: 1 (2016).
6. S. Amancio-Filho and J. Santos, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, No. 8: 1461 (2009).
7. T. Hanemann and D. Szabo, *Materials*, **3**, No. 6: 3468 (2010).
8. Є. П. Мамуня, М. В. Юрженко, Є. В. Лебедев, В. В. Левченко, О. В. Черваков, О. К. Матковська, О. С. Свєрдліковська, *Електроактивні*

- полімерні матеріали* (Київ: Альфа Реклама: 2013).
9. Ye. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, *Eur. Polym. J.*, **38**, No. 9: 1887 (2002).
 10. A. Maaroufi, K. Haboubi, A. Amarti, and F. Carmona, *J. Mater. Sci.*, **39**, No. 1: 265 (2004).
 11. F. Roussel, R. King, M. Kuriakose, M. Depriester, A. Hadj-Sahraoui, C. Gors, A. Addad, and J. Brun, *Synth. Met.*, **199**: 196 (2015).
 12. M. Jouni, A. Boudenne, G. Boiteux, V. Massardier, B. Garnier, and A. Serghei, *Polym. Compos.*, **34**, No. 5: 778 (2013).
 13. A. Luyt, J. Molefi, and H. Krump, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, No. 7: 1629 (2006).
 14. A. Gelves, B. Lin, U. Sundararaj, and J. A. Haber, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, No. 18: 2423 (2006).
 15. Q. Xue, *Eur. Polym. J.*, **40**, No. 2: 323 (2004).
 16. H. P. Wu, X. J. Wu, M. Y. Ge, G. Q. Zhang, Y. W. Wang, and J. Z. Jiang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, No. 6: 1116 (2007).
 17. A. Sahu, D. Mondloe, and S. Upadhyay, *IRJET*, **4**, No. 6: 579 (2017).
 18. K. Pietrak and T. Wisniewski, *J. Power Technologies*, **95**, No. 1: 14 (2015).
 19. D. Kumlutas and I. Tavman, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **19**, No. 4: 441 (2006).
 20. S. Yu, J. Lee, T. Han, Ch. Park, Y. Kwon, S. Hong, and Ch. Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 11618 (2013).
 21. A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J. Majeste, and E. Gehin, *Composites*, **36**, No. 11: 1545 (2005).
 22. S. Zhang, X. Cao, Y. Ma, Y. Ke, J. Zhang, and F. Wang, *eXPRESS Polym. Let.*, **5**, No. 7: 581 (2011).
 23. G. Droval, J. Feller, P. Salagnac, and P. Glouannec, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, Nos. 9–10: 732 (2006).
 24. R. Progelhof, J. Throne, and R. Ruetsch, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, No. 9: 615 (1976).
 25. A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, E. Gehin, and J. Majestej, *J. Polym. Sci.*, **42**, No. 4: 722 (2004).
 26. S. Okamoto and H. Ishida, *J. App. Polym. Sci.*, **72**, No. 13: 1689 (1999).
 27. Є. П. Мамуня, В. В. Левченко, І. М. Паращенко, Є. В. Лебедєв, *Полімерний журнал*, **38**, № 1: 3 (2016).

REFERENCES

1. M. ul Haq and Z. Gang, *Emerging Materials Research*, **5**, No. 1: 153 (2016).
2. S. Atique, N. Probha, and A. Nafi, *International Conference on Mechanical, Industrial and Energy Engineering (Dec. 26–27, 2014, Khulna, Bangladesh)* p. 140287-1.
3. N. Nayak, *International Journal of Scientific and Research Publications*, **4**, No. 9: 1 (2014).
4. G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, *RSC Advances*, **5**: 37553 (2015).
5. I. Plesa, P. Notingher, S. Schlogl, C. Sumereder, and M. Muhr, *Polymers*, **8**, No. 5: 1 (2016).

6. S. Amancio-Filho and J. Santos, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, No. 8: 1461 (2009).
7. T. Hanemann and D. Szabo, *Materials*, **3**, No. 6: 3468 (2010).
8. Ye. P. Mamunya, M. V. Iurzhenko, E. V. Lebedev, V. V. Levchenko, O. V. Chervakov, O. K. Matkovska, and O. S. Sverdlikovska, *Elektroaktyvni Polimerni Materialy* [Electroactive Polymer Materials] (Kyiv: Alpha-Reklama: 2013) (in Ukrainian).
9. Ye. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, *Eur. Polym. J.*, **38**, No. 9: 1887 (2002).
10. A. Maaroufi, K. Haboubi, A. Amarti, and F. Carmona, *J. Mater. Sci.*, **39**, No. 1: 265 (2004).
11. F. Roussel, R. King, M. Kuriakose, M. Depriester, A. Hadj-Sahraoui, C. Gors, A. Addad, and J. Brun, *Synth. Met.*, **199**: 196 (2015).
12. M. Jouni, A. Boudenne, G. Boiteux, V. Massardier, B. Garnier, and A. Sergeï, *Polym. Compos.*, **34**, No. 5: 778 (2013).
13. A. Luyt, J. Molefi, and H. Krump, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, No. 7: 1629 (2006).
14. A. Gelves, B. Lin, U. Sundararaj, and J. A. Haber, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, No. 18: 2423 (2006).
15. Q. Xue, *Eur. Polym. J.*, **40**, No. 2: 323 (2004).
16. H. P. Wu, X. J. Wu, M. Y. Ge, G. Q. Zhang, Y. W. Wang, and J. Z. Jiang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, No. 6: 1116 (2007).
17. A. Sahu, D. Mondloe, and S. Upadhyay, *IRJET*, **4**, No. 6: 579 (2017).
18. K. Pietrak and T. Wisniewski, *J. Power Technologies*, **95**, No. 1: 14 (2015).
19. D. Kumlutas and I. Tavman, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **19**, No. 4: 441 (2006).
20. S. Yu, J. Lee, T. Han, Ch. Park, Y. Kwon, S. Hong, and Ch. Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 11618 (2013).
21. A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J. Majeste, and E. Gehin, *Composites*, **36**, No. 11: 1545 (2005).
22. S. Zhang, X. Cao, Y. Ma, Y. Ke, J. Zhang, and F. Wang, *eXPRESS Polym. Let.*, **5**, No. 7: 581 (2011).
23. G. Droval, J. Feller, P. Salagnac, and P. Glouannec, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, Nos. 9–10: 732 (2006).
24. R. Progelhof, J. Throne, and R. Ruetsch, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, No. 9: 615 (1976).
25. A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, E. Gehin, and J. Majestej, *J. Polym. Sci.*, **42**, No. 4: 722 (2004).
26. S. Okamoto and H. Ishida, *J. App. Polym. Sci.*, **72**, No. 13: 1689 (1999).
27. Ye. P. Mamunya, V. V. Levchenko, I. M. Parashchenko, and E. V. Lebedev, *Polimernyy Zhurnal*, **38**, No. 1: 3 (2016) (in Ukrainian).