

## Визначення впливу дисперсних частинок алюмінію на функціональні властивості полімерних композитів на основі полівініліденфториду

Е. А. Лисенков, Л. П. Клименко

Полімерні матеріали, які містять неорганічні наповнювачі, завдяки поєднанню еластичності матриці та міцності наповнювача демонструють унікальний комплекс фізичних властивостей. Робота присвячена визначенню впливу дисперсних частинок алюмінію на властивості матеріалів на основі полівініліденфториду. У результаті проведеної роботи було виготовлено серію композитних матеріалів за допомогою поршневого екструдера. Було досліджено їх функціональні характеристики, використовуючи методи теплофізичного та механічного аналізу, дилатометрії та акустичної спектроскопії. Встановлено, що введення дисперсних частинок алюмінію приводить до розпушування матриці, що може свідчити про перехід макромолекул із кристалічної фази у граничний шар навколо наповнювача. Така особливість структуроутворення та рівномірний розподіл частинок наповнювача забезпечили покращення функціональних характеристик отриманих матеріалів. Показано, що зі збільшенням вмісту наповнювача у системі до 5% теплопровідність зростає з 0,17 Вт/(м·К) до 1,55 Вт/(м·К). Введення наповнювача приводить до поліпшення термостійкості отриманих матеріалів на 17 К. Зростання як температури плавлення, так і деструкції, пояснюється утворенням більш досконалої структури полімеру з вищим ступенем кристалічності. Виявлено зростання швидкості поширення ультразвуку на 67% та міцності на розрив на 36% в отриманих матеріалах, що можна пояснити внеском від наповнювача, який має більшу звукопровідність та механічну міцність, ніж полімерна матриця. У таких системах проявляється армувальний вплив частинок алюмінію на полімерну матрицю, тому вони можуть використовуватись як конструкційні матеріали із поліпшеними функціональними характеристиками.

*Ключові слова:* полімерні композитні матеріали, дисперсні частинки алюмінію, теплопровідність, міцність на розрив, швидкість звуку.

### 1. Вступ

Полімерні композитні матеріали (ПКМ) є об'єктом інтенсивних досліджень протягом останніх двох десятиліть [1]. Особливістю такого типу матеріалів є наявність у їх складі неорганічних наповнювачів дуже малого розміру, які при взаємодії із полімерною матрицею покращують її фізичні властивості. Завдяки цьому ПКМ мають дуже широку область застосування: від конструкційних матеріалів до покриттів та сенсорів [2].

Вирішальний вплив наповнювачів на полімерну матрицю забезпечується наявністю у них дуже великої поверхні взаємодії. Проте, завдяки тому, що частинки мають дуже малі розміри, між ними діють дуже потужні ван-дер-

ваальсівські сили притягання. Це призводить до сильного злипання наночастинок, тобто їх агрегації [3]. Основна проблема виготовлення полімерних нанокомпозитів є подолання випадкової агрегації для забезпечення рівномірності розподілу наночастинок у полімерній матриці [4], або їх напрямленого структування [5]. Головні зусилля науковців направлені на розробку нових підходів до виготовлення ПКМ із рівномірним розподілом частинок наповнювача. Ще одна тенденція, пов'язана із виготовленням ПКМ, є їх здешевлення. Цей підхід реалізується завдяки підбору методу приготування та відносно дешевого наповнювача для отримання ПКМ із функціональними характеристиками на рівні із більш дорогими аналогами.

Отже, актуальними є дослідження, спрямовані на удосконалення функціональних характеристик ПКМ та розширення області їх застосування. Перспективним у даному напрямку є поєднання унікального методу змішування ПКМ із використанням дешевого наповнювача, наприклад, дисперсних частинок алюмінію, що дозволить отримати матеріали із покращеними функціональними властивостями.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

У роботі [6] стверджується, що вирішальний вплив наповнювачів на полімерну матрицю забезпечується наявністю у них дуже великої поверхні. Проте, завдяки тому, що частинки мають дуже малі розміри, між ними діють потужні ван-дер-ваальсівські сили притягання. Це призводить до сильного злипання наночастинок, тобто їх агрегації [3]. Для руйнування подібних агрегатів із дрібнодисперсних частинок треба надати системі дуже велику енергію. Основна проблема виготовлення полімерних композитів є подолання агрегації та забезпечення рівномірності розподілу частинок у полімерній матриці [7].

Для рівномірного розподілу дрібнодисперсного наповнювача у полімерній матриці використовуються різноманітні методи [8–12]. Ці методи мають як свої переваги, так і недоліки. Наприклад, змішування сухих порошків [8] не забезпечує руйнування первинних агрегатів наповнювача. Змішування у розчині [9] забезпечує рівномірність розподілу наповнювача, але не може застосовуватися для більшості полімерів, які є майже нерозчинними. Змішування у розплаві [10] за допомогою шнекового екструдера не може застосовуватися для термореактивних полімерів. *In situ* полімеризація [11] та золь-гель процес [12] є хімічно складними методами, які потребують підбору оптимальних умов синтезу.

Одним із найбільш поширених методів, який використовується у промислових масштабах, є метод змішування у розплаві полімеру. Цей метод полягає у диспергації дрібнодисперсних частинок у полімерну матрицю, яка перебуває у розплавленому стані (стані в'язкої рідини). Метод змішування у розплаві використовували різні дослідники для створення композитів на основі різних полімерних матриць та наповнювачів, наприклад поліпропілен-діоксид кремнію [13], поліпропілен-наноглина [14]. У роботі [15] отримали композити на основі поліпропілену та монтморилоніту методом змішування у розплаві за допомогою двохшнекового мініекструдера при температурі 180 °C та швидкості обертання 300 об/хв. Така висока швидкість обертання та високі зсувні дефор-

мації не змогли забезпечити повну ексfolіацію та рівномірний розподіл пластинок глини у полімерній матриці.

Для змішування з наповнювачем у розплаві використовуються термопластичні полімери. Завдяки прийнятному комплексу фізико-хімічних властивостей полі(вініліденфторид) (ПВДФ) є перспективним матеріалом для створення ПКМ [16]. Матриця ПВДФ через свою високу термостійкість і понижена в'язкість розплав може легко перероблюватися за допомогою екструдера. Широке застосування мають матеріали, створені на основі ПВДФ та дрібнодисперсних частинок металів або їх оксидів, наприклад алюмінію. Так, композитні матеріали виготовлені з волокон ПВДФ та наночастинок  $Al_2O_3$ . Ці мембрани проявляють високу термостабільність та електрохімічні властивості як сепаратори для застосування в літій іонних батареях [17]. Інші автори досліджували теплопровідність систем ПВДФ-Al, виготовлених за допомогою двовального змішувального млина [18]. Встановлено, що при високому вмісті наповнювача частинки Al починають утворювати кластери та більш компактну структуру упаковки всередині матриці. При вмісті 60 об.% Al теплопровідність композиту досягла приблизно 1,74 Вт/м·К, що майже в десять разів вище, ніж у ненаповненого ПВДФ. Проте, високі значення теплопровідності отримані при дуже високому вмісті наповнювача. Утворення великих кластерів із частинок алюмінію свідчить про недосконалість системи змішування. На сьогодні, сучасні методи екструдювання (шнекові екструдери та млини) не завжди здатні забезпечують рівномірний розподіл наповнювача у полімерній матриці, адже не дозволяють контролювати час змішування у широкому інтервалі.

Отже, існуючі дослідження присвячені вивченню структури і властивостей композитних систем на основі полівініліденфториду та дисперсних частинок металів не дають відповіді на багато питань, присвячених створенню композитів із покращеними характеристиками. Подальшого розвитку потребують дослідження із визначення впливу мікророзмірного наповнювача на функціональні властивості полімерних систем при застосуванні нових методів виготовлення таких композитних матеріалів.

### **3. Мета та задачі дослідження**

Метою роботи є визначення впливу дрібнодисперсних частинок алюмінію на функціональні властивості полімерних композитних матеріалів на основі полівініліденфториду, виготовлених за допомогою поршневого екструдера. Це дасть можливість виявити закономірності впливу наповнювача на кінцеві властивості системи та отримати полімерні композитні матеріали із покращеними функціональними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити оптимальні умови виготовлення композитних матеріалів та прослідкувати вплив наповнювача на густину отриманих матеріалів;
- встановити вплив наповнювача на теплопровідність виготовлених матеріалів;
- дослідити вплив наповнювача на теплофізичні характеристики отриманих матеріалів;

– встановити особливості впливу наповнювача на фізико-механічні характеристики отриманих матеріалів.

#### **4. Матеріали та методи дослідження впливу наповнювача на функціональні властивості полімерних композитних матеріалів**

##### **4.1. Досліджувані матеріали, що використовувались в експерименті**

Полівініліденфторид ( $M_w \sim 180,000$ ), виробництва компанії Fluka (Німеччина). Температура плавлення лежить в межах 175–180 °С, густина при 25 °С становить 1,78 г/см<sup>3</sup>. ПВДФ нетоксичний, стійкий до впливу тепла та хімічних речовин, має низькі характеристики водопоглинання.

Як наповнювач використовували дисперсні частинки алюмінію (Al) виробництва ООО „Ферротрейд” (Україна). Дисперсні частинки алюмінію мають пластинчасту форму і покриті тонкою оксидною плівкою. Розподіл частинок за розмірами становить 0,5–10 мкм. Середній лінійний розмір частинок складає 1 мкм. Густина наповнювача – 3,9–4,0 г/см<sup>3</sup>, питома поверхня – 150 м<sup>2</sup>/г, коефіцієнт теплопровідності – 29–40 Вт/м·К.

##### **4.2. Методика виготовлення досліджуваних матеріалів**

Композитні зразки були виготовлені методом екструдювання (механічного перетирання у розплаві) за допомогою поршневого екструдера з подальшим охолодженням за н. у. Вміст наповнювача варіювали в межах (1÷5) мас.% (далі – %). Основною перевагою поршневих екструдерів над шнековими є можливість варіювати час змішування частинок наповнювача з розплавленою полімерною матрицею, після чого можна сформувати досліджуваний зразок у вигляді або пластини, або нитки.

Технологія виготовлення досліджуваних матеріалів приведена нижче. Після попередньої підготовки компонентів композиційного матеріалу з використанням методу механічного змішування суміш завантажувалася в екструдер (рис. 1). Форма нагрівалася до 200 °С. Обертання поршня забезпечує змішування розплаву полімерного композиту за рахунок власної відносно високої в'язкості полімеру.

Експериментально встановлено, що найбільш рівномірне змішування частинок наповнювача у матриці відбувається протягом 10 хв. При подальшому збільшенні часу змішування відбувається часткова деструкція полімеру. Через 10 хв у нижній частині прес-форми відкривався отвір та не вимикаючи обертання поршня поступово збільшується тиск поступального руху. Зсувні напруги, які виникали, змушували розплав полімерного композиту проходити крізь отвір (діаметр ~ 2 мм). Після чого отриманий матеріал у ниткоподібній формі поміщали у перс-форму для гарячого пресування, де задавали відповідну форму досліджуваного зразка.

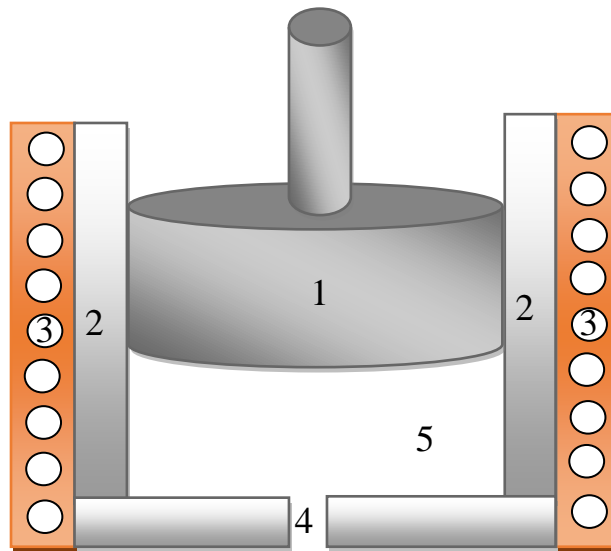


Рис. 1. Схематичне зображення поршневого екструдера: 1 – поршень, який обертається; 2 – циліндрична основа; 3 – нагрівач; 4 – отвір в основі циліндричної форми; 5 – порошкоподібний композит

#### 4.3. Методи дослідження функціональних властивостей отриманих композитних матеріалів

Теплопровідність досліджуваних зразків вимірювали методом динамічної калориметрії, використовуючи прилад ИТ-λ-400 (Казахстан) (вимірювач теплопровідності), з удосконаленою коміркою [19]. Вимірювач калібрували за допомогою вимірювання теплопровідності еталонних зразків кварцу та міді. Вимірювання проводились у режимі монотонного нагріву. Для підвищення точності вимірювання теплопровідність кожного зразка вимірювали три рази з подальшим усередненням результатів. Похибка вимірювання складала 3 %.

Теплофізичні дослідження виконували в сухій атмосфері повітря за допомогою модернізованого приладу Perkin Elmer DSC-2 (Німеччина). Інтервал температур становив від 410 К до 560 К, швидкість нагрівання 2 К/хв, метод дослідження – модульована ДСК.

Швидкість поширення та коефіцієнт затухання ультразвуку визначали ехоімпульсним методом за допомогою вимірювача УС-12ИМ (Молдова). Частота ультразвуку становила 5 МГц. Для підвищення точності вимірювання кожного зразка проводили три рази з подальшим усередненням результатів. Похибка вимірювання складала не більше 5 %.

Густину досліджуваних композитних матеріалів визначали за допомогою методу об'ємної дилатометрії, в основі якої покладено метод гідростатичного зважування. За еталони обирали кварц та етиловий спирт. Похибка вимірювання становила не більше 2 %.

У роботі проведено дослідження руйнівних напружень при розтязі згідно (міцність на розрив). Розміри зразків, що досліджували: довжина  $l=100\pm 2$  мм, діаметр  $d=2\pm 0,3$  мм. Дослідження впливу вмісту наповнювача на міцність на розрив проводили із використанням автоматизованої розривної машини УМ-5 (Україна)

(модифікованої високоточними датчиками тиску та переміщення) за швидкості навантаження  $v=5$  Н/с. Похибка вимірювання становила не більше 3 %.

## 5. Результати досліджень впливу наповнювача на функціональні властивості матеріалів на основі полівініліденфториду

### 5.1. Вплив наповнювачів на густину систем на основі полівініліденфториду

Як відомо, введення неорганічних наповнювачів значно модифікує структуру полімерної матриці, при цьому змінюється перерозподіл кристалічної та аморфної фаз. У результаті такого перерозподілу змінюється густина композитного матеріалу. Тому для встановлення впливу наповнювача на полімерну матрицю, проводили дослідження залежності густини систем на основі ПВДФ від концентрації наповнювача.

На рис. 2 представлені результати визначеної експериментально величини густини для систем ПВДФ–Al. Характерно, що при  $T=293$  К для досліджуваної системи спостерігається нелінійне зростання величини  $\rho$  при зміні вмісту наповнювача у діапазоні (0÷5) %. При цьому зі збільшенням вмісту частинок Al густина отриманих матеріалів знижується.

Виходячи із закону адитивності мас компонентів полімерного композиту, була розрахована величина теоретичної густини  $\rho_T$  композиту [20]:

$$\rho_T = \rho_{\Pi} + \frac{\varphi_H}{\varphi_H + \frac{\rho_H}{\rho_{\Pi}}(1 - \varphi_H)} (\rho_H - \rho_{\Pi}), \quad (1)$$

де  $\rho_{\Pi}$ ,  $\rho_H$  – густини полімеру та наповнювача, відповідно;  $\varphi_H$  – масовий вміст наповнювача.

Отримані експериментально значення густини систем ПВДФ–Al (рис. 2), відповідно до [20], дозволяють визначити величину дефектів композиту у вигляді пористості  $\Pi$ :

$$\Pi = 1 - \frac{\rho - \left[ \frac{\rho_H}{\rho_{\Pi}} (1 - \varphi_H) \right] \rho_{\Pi}}{\left[ 1 - \frac{\rho_H}{\rho_{\Pi}} (1 - \varphi_H) \right] \rho_H}, \quad (2)$$

де  $\rho$  – густина полімерного композиту.

Розраховані згідно із (2), значення пористості системи зростають із 2,3 % при нульовому вмісті наповнювача до 4,1 % для вмісту частинок алюмінію рівному 5 %.

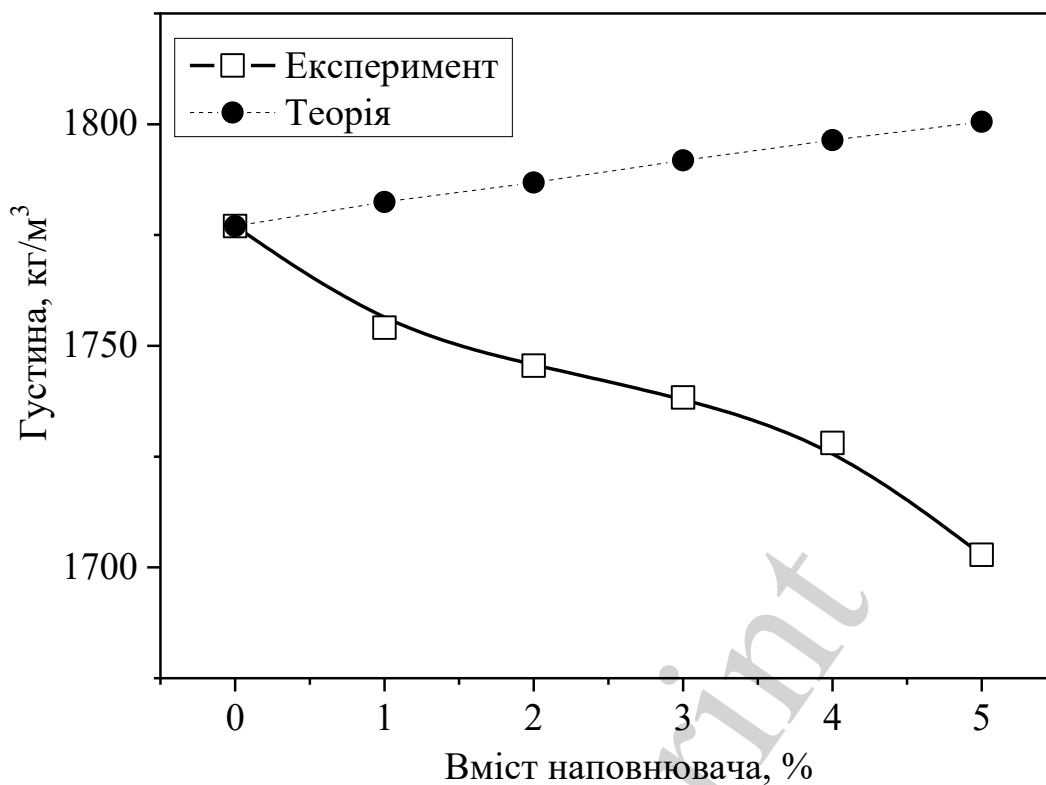


Рис. 2. Залежність густини від вмісту дисперсних частинок алюмінію для систем на основі полівініліденфториду

## 5. 2. Особливості теплопровідності систем полівініліденфторид-наповнювач

Однією з основних теплофізичних характеристик композитних матеріалів є теплопровідність. Для ПКМ теплопровідність залежить як від структури та фізичного стану полімерної матриці, так і від вмісту, форми та характеру введення наповнювача. Рівень теплопровідності ПКМ досить низький, оскільки основний внесок у загальну теплопровідність дає полімерна матриця ( $\lambda \approx 0,1$  Вт/(м·К)). Відомо, що теплопровідність ПКМ залежить не тільки від теплопровідності наповнювача [21], концентрації та його схильності до утворення власних структур у композиційному матеріалі, але й від характеру його взаємодії з полімерною матрицею [22].

На рис. 3 приведені експериментальні результати залежності коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для композитів на основі ПВДФ. З рис. 3 видно, що концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності має нелінійний характер. Подібну залежність теплопровідності спостерігали автори роботи [21] для систем поліпропілен-ВНТ та політетрафторетилен-ВНТ, а також автори роботи [23] для систем епоксидний полімер-Ni та епоксидний полімер-Cu.

З аналізу абсолютних значень коефіцієнта теплопровідності встановлено, що введення 5 % Al приводить до зростання теплопровідності системи на основі ПВДФ у 10 разів.

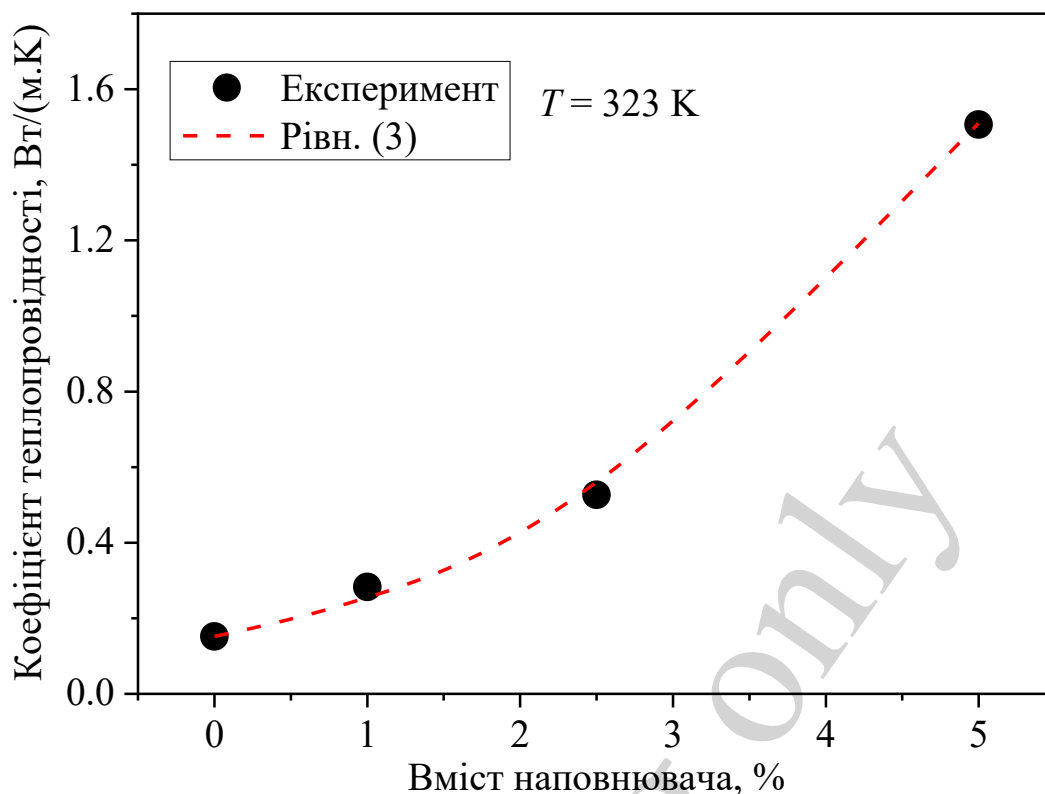


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності від вмісту наповнювача для систем на основі полівініліденфториду

На відміну від «S»-подібних залежностей, отриманих і промодельованих, наприклад у [24], теплопровідність системи ПВДФ-АІ проявляє залежність іншого типу. Для такого типу залежностей запропоновано рівняння для опису теплопровідності композиту, з випадковим розподілом наповнювача [25], де величини вмісту матричної фази та наповнювача містяться у показнику ступеня:

$$\lambda_c = \lambda_p^{(1-\varphi)} \lambda_f^\varphi, \quad (3)$$

де  $\lambda_c$ ,  $\lambda_p$ ,  $\lambda_f$ , – теплопровідність композиту, полімерної матриці та наповнювача, відповідно;  $\varphi$  – концентрація наповнювача в композиті.

Для розрахунку теплопровідності за рівн. (3) за теплопровідність матриці обрали її експериментально отримане значення  $\lambda_p=0,17$  Вт/(м·К). Теплопровідність наповнювача визначали в результаті моделювання. Для системи ПВДФ-АІ  $\lambda_f$  становила 25 Вт/(м·К).

З рис. 3 видно, що розраховані за (3) значення теплопровідності знаходяться у гарній відповідності із експериментально визначеними значеннями для системи ПВДФ-АІ.

### 5. 3. Вплив наповнювачів на значення температурних переходів у системах на основі полівініліденфториду

Для вивчення впливу наповнювачів на значення температурних переходів отримані матеріали досліджували методом диференціальної скандувальної ка-



лориметрії. При цьому отримували залежності питомої теплоємності від температури  $C_p(T)$ . Результати досліджень приведені на рис. 4.

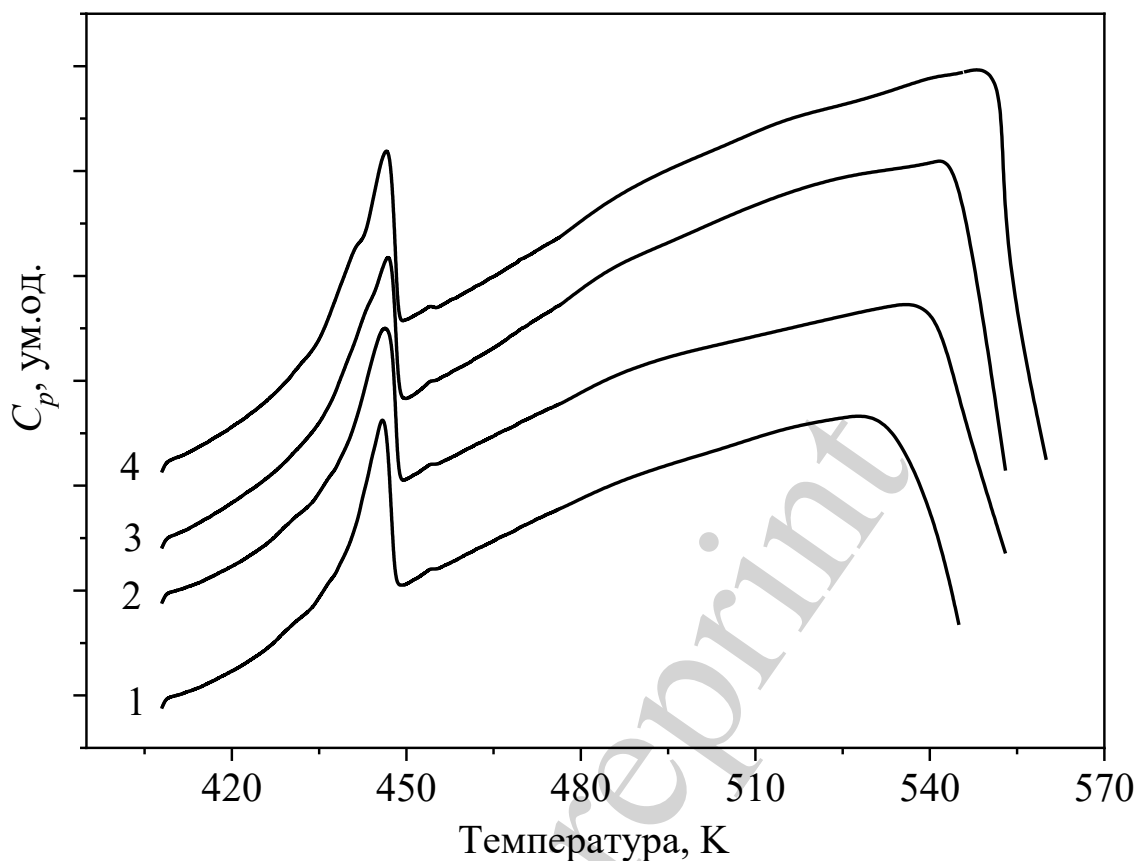


Рис. 4. Залежність питомої теплоємності від температури для систем на основі ПВДФ. 1 – ПВДФ; 2 – ПВДФ+1 % Al; 3 – ПВДФ+2,5 % Al; 4 – ПВДФ+5 % Al

На всіх ДСК кривих для досліджуваних систем спостерігається максимум в області температур 430–460 К, що відповідає за плавлення матеріалу, а також різке падіння теплоємності в інтервалі температур 520–560 К, що вказує на початок його деструкції.

Результати розрахунків температур плавлення ( $T_m$ ) та деструкції ( $T_d$ ) приведені на рис. 5. З рис. 5 видно, що температура плавлення та деструкції у випадку наповнення дисперсними частинками алюмінію залежить від вмісту наповнювача. Обидві температури майже монотонно зростають у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні наповнювача. Однак така залежність не зовсім характерна для систем типу полімер-наповнювач.

Наприклад, для системи поліетиленоксид-наноалмази [26], температура плавлення проявляла екстремальну залежність, що свідчило про значну агрегацію частинок наповнювача [27]. Проте для системи ПВДФ-Al така поведінка не спостерігається, що може бути опосередкованим свідченням відсутності агрегації у такій системі. Варто відмітити, що термостійкість досліджуваних матеріалів із введенням 5 % наповнювача зростає на 20 К, що може мати значний економічний ефект при використанні таких матеріалів у виробництві.

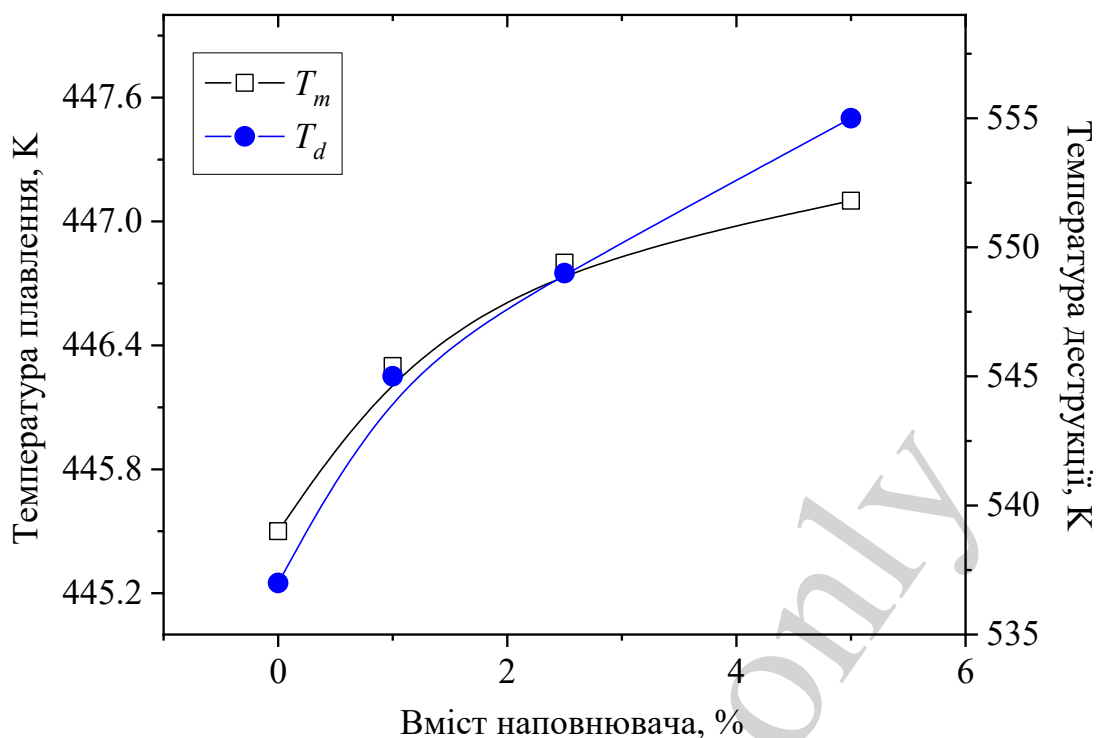


Рис. 5. Залежність температур плавлення та деструкції від вмісту наповнювача для систем на основі полівініліденфториду

#### 5. 4. Фізико-механічні характеристики систем полівініліденфторид-наповнювач

Особливістю полімерних композитів, які містять неорганічні наповнювачі, є наявність специфічних в'язкопружних властивостей, обумовлених структурою матеріалу [28]. При цьому характерно, що для них має місце прояв властивостей як пружних тіл, так і рідин.

Найбільш повно дослідити в'язкопружні властивості полімерних композитів, а відповідно вплив наповнювача на полімерну матрицю, можна за допомогою акустичних методів. Зокрема, зміна швидкості і поглинання хвиль напруги дозволяє спостерігати за релаксаційними процесами, досліджувати властивості полімерних композитів у широких температурних діапазонах під дією різномірних факторів [28].

Для вивчення впливу наповнювачів на акустичні характеристики композитів на основі ПВДФ вивчали особливості проходження ультразвуку через досліджувані зразки. Результати досліджень приведені на рис. 6. З рис. 6 видно, що швидкість поширення ультразвуку ( $v$ ) зростає зі збільшенням вмісту наповнювача, проявляючи майже лінійну поведінку. При цьому швидкість звуку зростає від 2120 м/с (для ненаповненого ПВДФ) до майже 3400 м/с (для ПВДФ+5 % Al), що може використовуватися для виробництва звукопровідних матеріалів.

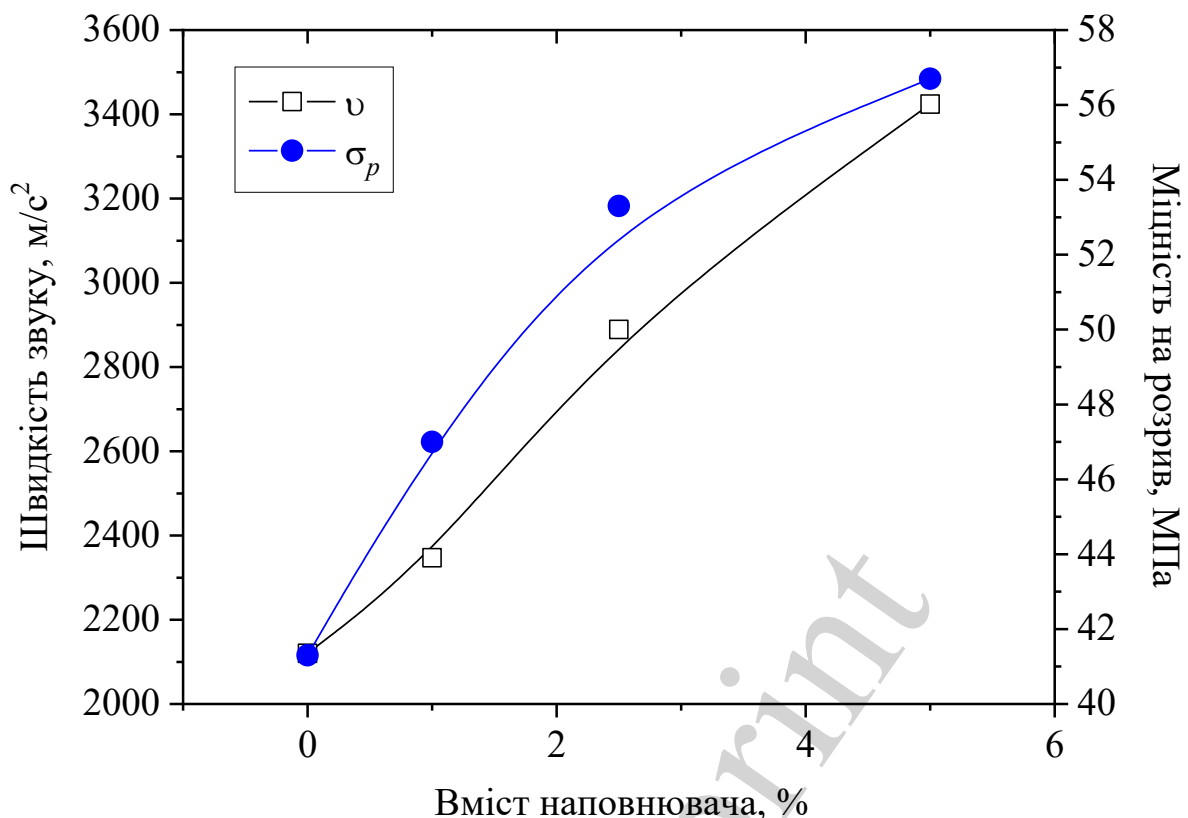


Рис. 6. Залежність швидкості звуку та модуля пружності від вмісту наповнювача для систем на основі полівініліденфториду

Для вивчення впливу наповнювача на механічні характеристики системи ПВДФ-АІ проводили дослідження міцності на розрив отриманих матеріалів. На рис. 6 приведена залежність міцності на розрив ( $\sigma_p$ ) від вмісту дисперсних частинок алюмінію. Із отриманої залежності видно, що зі збільшенням вмісту наповнювача міцність на розрив системи зростає. При цьому при вмісті 5 % у матеріалі міцність на розрив зростає майже на 40 %, що робить даний матеріал перспективним для створення конструкційних матеріалів.

## 6. Обговорення результатів впливу наповнювача на функціональні властивості полімерних композитних матеріалів

Введення неорганічного наповнювача у полімерну матрицю приводить до суттєвих змін у її структурі, що, у свою чергу, значно впливає на кінцеві функціональні властивості отриманого композитного матеріалу. Такий вплив можна спостерігати, аналізуючи результати, приведені на рис. 2. З рис. 2 видно, що експериментально отримані залежності густини не співпадають із теоретично розрахованими. Відхилення густини визначеної експериментально від густини, отриманої за адитивним законом, свідчить про безпосередній вплив наповнювача на полімерну матрицю. При цьому, із зниження густини, порівняно із розрахованою, можна зробити висновок про розпушування системи. Про розпушення матриці свідчить і зміна величини пористості  $\Pi$  матеріалу, яка залежить від кількісного вмісту частинок АІ. Таке зростання величини  $\Pi$  вказує на неадитивність стиску полімерної матриці за рахунок дії сил притягання між макромолекулами ПВДФ та активними центрами поверхні частинок алюмінію, а

також різною величиною коефіцієнта термічного розширення компонентів композиту у процесі їх нагрівання [20].

Оскільки введення дисперсних частинок алюмінію приводить до розпушування матриці, то це може свідчити про перехід макромолекул ПВДФ із кристалічної фази у граничний шар навколо наповнювача. Така особливість структуроутворення та рівномірний розподіл частинок наповнювача за допомогою поршневого екструдера забезпечили зростання теплопровідності термостійкості, механічних та акустичних характеристик отриманих матеріалів у порівнянні із ненаповненим ПВДФ.

Зростання теплопровідності ПКМ (рис. 3) пов'язане з внеском наповнювачів у теплопровідність композиту, які характеризуються набагато більшим коефіцієнтом теплопровідності у порівнянні з полімерною матрицею [22]. При цьому теплопровідність чистого Al становить  $\approx 235$  Вт/(м·К). При цьому із рис. 3 також видно, що загальний рівень теплопровідності набагато нижчий за теплопровідність чистих наповнювачів, навіть при достатньо високих концентраціях наповнювача. Цей факт можна пояснити тим, що частинки наповнювача у чистому вигляді покриті теплоізолюючою плівкою. У випадку частинок алюмінію – це оксидна плівка ( $Al_2O_3$ ), яка має дуже низьку теплопровідність.

Згідно із висновками авторів роботи [23], визначення величини теплопровідності дисперсної фази, тобто металевого порошку, є складним завданням, оскільки вимірювання теплопровідності порошків становить значні експериментальні і теоретичні труднощі. По-перше, звичайні прилади розраховані на вимірювання твердих блочних матеріалів (або рідин) що унеможлиблює вимірювання для порошку. По-друге, порошок є двофазною системою (частинки/повітря) і безпосередньо виміряні значення теплопровідності порошку відносяться до теплопровідності цієї двофазної системи, а не тільки до теплопровідності частинок порошку [23].

Теплопровідність металу у вигляді порошку є суттєво меншою ніж для блочного матеріалу [29]. Цей факт можна пояснити наявністю великого термічного опору на межі поділу частинка/частинка та частинка/полімер. Термічний опір погіршує поширення теплового потоку вздовж композиту, та обмежує значення його теплопровідності [30]. Перенесення тепла в наповненому композиті здійснюється як через фазу матриці, так і через фазу наповнювача і на границі розділу частинка/частинка та полімер/частинка відбувається розсіювання фонів, які переносять тепловий потік [31]. Про це свідчать і результати моделювання за допомогою рівняння (3). Отримана за допомогою моделювання значення  $\lambda_f=25$  Вт/(м·К) виявилася на порядок меншою ніж коефіцієнт теплопровідності блочного алюмінію.

Разом із теплопровідністю, введення наповнювача покращує також і термостійкість отриманих матеріалів. Зростання як температури плавлення, так і деструкції пояснюється тим, що наповнювачі виступають в якості гетерогенних центрів зародкоутворення. Зі збільшенням центрів зародкоутворення кристалічної фази зростає як швидкість кристалізації, так і ступінь кристалічності полімерної матриці. У результаті утворюється більш досконала структура полімеру з вищим ступенем кристалічності, ніж у вихідного [21]. Подібне зростання сту-

пеня кристалічності полімерної матриці спостерігали також автори роботи [32] для системи полібутилентерафталат-вуглецеві нанотрубки.

Окрім теплофізичних властивостей, модифікація матриці ПВДФ за допомогою дисперсних частинок алюмінію приводить до значного поліпшення механічних характеристик отриманих матеріалів. Саме тому зміна величини густини систем на основі ПВДФ залежно від вмісту наповнювачів знаходить свій прояв у в'язкопружних та фізико механічних характеристиках композиту.

Зростання швидкості поширення ультразвуку в отриманих матеріалах можна пояснити внеском від наповнювача, який має більшу звукопровідність, ніж полімерна матриця. У той же час, проявляється і армувальний вплив частинок алюмінію на полімерну матрицю. На рис. 6 показано, що зі зростанням вмісту наповнювача, міцність на розрив досліджуваних систем зростає. Це пояснюється утворенням усередині матеріалу армуючої сітки із частинок наповнювача, які, взаємодіючи між собою і матрицею, значно підсилюють її механічні характеристики [33].

Перспективність використання полімерних композитів для створення конструкційних матеріалів різного призначення пов'язана з комплексом їх характеристик, таких як необхідні теплофізичні та механічні властивості, висока корозійна стійкість [34], відносно невелика питома вага та ін. [35]. Тому варто відмітити, що механічні характеристики та діапазон робочих температур досліджуваних матеріалів на основі ПВДФ та 5 % Al є значно вищими ніж у ненаповненій матриці.

Виконана робота стосується визначення впливу лише дисперсних частинок алюмінію певного типу на функціональні характеристики полімерних композитів. Закономірності, виявлені у роботі, не можуть бути поширені на полімерні системи, які місять наповнювач іншого типу, розмірів та дисперсності.

Подальший розвиток даного дослідження полягатиме у встановленні більш загальних закономірностей впливу наповнювачів різної природи та геометричних характеристик на структуру та властивості композитів на основі термопластичних полімерів. Значний інтерес становитиме також створення теоретичних моделей, які б дали можливість прогнозувати кінцеві властивості полімерних композитів.

## **7. Висновки**

1. Встановлено, що використання поршневого екструдера забезпечує необхідний рівень розподілу частинок алюмінію у матриці ПВДФ, що у результаті привело до зростання теплопровідності термостійкості, механічних та акустичних характеристик отриманих матеріалів у порівнянні із ненаповненим ПВДФ.

2. Виявлено, що введення 5 % наповнювачів приводить до зростання теплопровідності майже у 10 разів порівняно. Таке зростання пояснюється внеском від більш теплопровідного наповнювача.

3. Показано, що введення наповнювачів приводить до підвищення температур плавлення та деструкції систем на основі ПВДФ, що є наслідком утворення у полімерному матеріалі армуючої сітки із частинок наповнювача. При цьому термостійкість підвищується на 20 К.

4. Показано, що фізико-механічні характеристики матеріалу на основі ПВДФ значно зростають при введенні 5 % Al. При цьому звукопровідність зро-

стає у 1,5 рази, а механічна міцність на розрив близько 40 %, що пояснюється армувальним впливом наповнювача.

### Література

1. Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262, 113640. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
2. Antipov, Y. V., Kul'kov, A. A., Pimenov, N. V. (2016). Polymer composite materials: Technologies and applications. *Polymer Science Series C*, 58 (1), 26–37. doi: <https://doi.org/10.1134/s181123821601001x>
3. Dorigato, A., Dzenis, Y., Pegoretti, A. (2011). Nanofiller Aggregation as Reinforcing Mechanism in Nanocomposites. *Procedia Engineering*, 10, 894–899. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.147>
4. Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12 (1), 1–39. doi: <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000100002>
5. Qu, M., Nilsson, F., Schubert, D. (2018). Effect of Filler Orientation on the Electrical Conductivity of Carbon Fiber/PMMA Composites. *Fibers*, 6 (1), 3. doi: <https://doi.org/10.3390/fib6010003>
6. Vinod Kumar, T., Chandrasekaran, M., Mohanraj, P., Balasubramanian, R., Muraliraja, R., Shaisundaram, S. V. (2018). Fillers preparation for polymer composite and its properties – a review. *International Journal of Engineering & Technology*, 7 (3.3), 212. doi: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.33.13889>
7. Ngo, I. L., Truong, V. A. (2019). An investigation on effective thermal conductivity of hybrid-filler polymer composites under effects of random particle distribution, particle size and thermal contact resistance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 144, 118605. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118605>
8. Oliveira, M., Machado, A. V. (2013). Preparation of Polymer-Based Nanocomposites by Different Routes. *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications*. URL: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/26120/1/Chapter.pdf>
9. Мамуня, Є. П., Юрженко, М. В., Лебедев, Є. В. та ін. (2013). Електроактивні полімерні матеріали. К.: Альфа Реклама, 402.
10. Liu, C.-X., Choi, J.-W. (2012). Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations. *Nanomaterials*, 2 (4), 329–347. doi: <https://doi.org/10.3390/nano2040329>
11. Lysenkov, E. A., Gagolkina, Z. O., Lobko, E. V., Yakovlev, Yu. V., Nesin, S. D., Klepko, V. V. (2015). Structure-property relationships in polymer nanocomposites based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes. *Functional Materials*, 22 (3), 342–349. doi: <https://doi.org/10.15407/fm22.03.342>
12. Mittal, V. (Ed.) (2014). *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527670307>

13. Tan, X., Xu, Y., Cai, N., Jia, G. (2009). Polypropylene/silica nanocomposites prepared by in-situ melt ultrasonication. *Polymer Composites*, 30 (6), 835–840. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.20598>
14. Lee, E. C., Mielewski, D. F., Baird, R. J. (2004). Exfoliation and dispersion enhancement in polypropylene nanocomposites by in-situ melt phase ultrasonication. *Polymer Engineering and Science*, 44 (9), 1773–1782. doi: <https://doi.org/10.1002/pen.20179>
15. Mould, S., Barbas, J., Machado, A. V., Nóbrega, J. M., Covas, J. A. (2014). Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites by Melt Mixing in a Twin Screw Extruder: Using On-Line SAOS Rheometry to Assess the Level of Dispersion. *International Polymer Processing*, 29 (1), 63–70. doi: <https://doi.org/10.3139/217.2803>
16. Brunengo, E., Castellano, M., Conzatti, L., Canu, G., Buscaglia, V., Stagnaro, P. (2020). PVDF-based composites containing PZT particles: How processing affects the final properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (20), 48871. doi: <https://doi.org/10.1002/app.48871>
17. Wu, D., Deng, L., Sun, Y., Teh, K. S., Shi, C., Tan, Q. et. al. (2017). A high-safety PVDF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite separator for Li-ion batteries via tip-induced electrospinning and dip-coating. *RSC Advances*, 7 (39), 24410–24416. doi: <https://doi.org/10.1039/c7ra02681a>
18. Zhou, W., Zuo, J., Ren, W. (2012). Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43 (4), 658–664. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.024>
19. Dinzhos, R. V., Fialko, N. M., Lysenkov, E. A. (2014). Analysis of the Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites Filled with Carbon Nanotubes and Carbon Black. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 6 (1), 01015. URL: [https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2014/1/articles/jnep\\_2014\\_V6\\_01015.pdf](https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2014/1/articles/jnep_2014_V6_01015.pdf)
20. Klepko, V. V., Kolupaev, B. B., Lysenkov, E. A., Voloshyn, M. O. (2011). Viscoelastic properties of filled polyethylene glycol in the megahertz frequency band. *Materials Science*, 47 (1), 14–20. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9362-0>
21. Гаркуша, О. М., Махно, С. М., Приходько, Г. П., Семенцов, Ю. І., Картель, М. Т. (2010). Структурні особливості та властивості полімерних нанокompatитів при низьких концентраціях наповнювача. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 1 (1), 103–110. URL: <http://www.cpts.com.ua/index.php/cpts/article/view/12/9>
22. Lysenkov, É. A., Klepko, V. V. (2015). Characteristic Features of the Thermophysical Properties of a System Based on Polyethylene Oxide and Carbon Nanotubes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 88 (4), 1008–1014. doi: <https://doi.org/10.1007/s10891-015-1278-3>
23. Місюра, А. І., Мамуня, Є. П. (2018). Електропровідність та теплопровідність металополімерних композитів. *Металофізика та новітні технології*, 40 (3), 311–326. doi: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.03.0311>
24. Dinzhos, R. V., Lysenkov, E. A., Fialko, N. M. (2015). Features of thermal conductivity of composites based on thermoplastic polymers and aluminum

particles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7 (3), 03022. URL: [https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/3/articles/en/jnep\\_eng\\_2015\\_V7\\_No3\\_03022\\_Dinzhos.pdf](https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/3/articles/en/jnep_eng_2015_V7_No3_03022_Dinzhos.pdf)

25. Fuchs, S., Schütz, F., Förster, H.-J., Förster, A. (2013). Evaluation of common mixing models for calculating bulk thermal conductivity of sedimentary rocks: Correction charts and new conversion equations. *Geothermics*, 47, 40–52. doi: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.02.002>

26. Lysenkov, E. A., Lysenkova, I. P. (2020). Influence of nanodiamonds on the structure and thermophysical properties of polyethylene glycol-based systems. *Functional Materials*, 27 (4), 774–780. doi: <https://doi.org/10.15407/fm27.04.774>

27. Lysenkov, E. A., Klepko, V. V., Lysenkova, I. P. (2020). Features of Structural Organization of Nanodiamonds in the Polyethylene Glycol Matrix. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12 (4), 04006-1–04006-6. doi: [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04006](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04006)

28. Structure and characteristics of solid polymers (2009). *Polymer Science Series A*, 51 (1), 26–48. doi: <https://doi.org/10.1134/s0965545x09010040>

29. Hida, S., Hori, T., Shiga, T., Elliott, J., Shiomi, J. (2013). Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 67, 1024–1029. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.068>

30. Мамуня, Є. П., Левченко, В. В., Паращенко, І. М., Лебедев, Є. В. (2016). Теплопровідність і електропровідність полімер-металевих композитів з 1D структурою наповнювача, сформованою в магнітному полі. *Полімерний журнал*, 38 (1), 3–17. doi: <https://doi.org/10.15407/polymerj.38.01.003>

31. Tian, W., Yang, R. (2008). Phonon Transport and Thermal Conductivity Percolation in Random Nanoparticle Composites. *CMES*, 24 (2), 123–141. doi: <https://doi.org/10.3970/cmcs.2008.024.123>

32. Deshpande, R., Naik, G., Chopra, S., Deshmukh, K. A., Deshmukh, A. D., Peshwe, D. R. (2018). A study on mechanical properties of PBT nano-composites reinforced with microwave functionalized MWCNTs. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 346, 012004. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/346/1/012004>

33. Aeyzarq Muhammad Hadzreel, M. R., Siti Rabiattull Aisha, I. (2013). Effect of Reinforcement Alignment on the Properties of Polymer Matrix Composite. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 4, 548–554. doi: <https://doi.org/10.15282/jmes.4.2013.18.0051>

34. Kumari, S., Panigrahi, A., Singh, S. K., Pradhan, S. K. (2017). Enhanced corrosion resistance and mechanical properties of nanostructured graphene-polymer composite coating on copper by electrophoretic deposition. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15 (3), 583–592. doi: <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0001-z>

35. Wang, Q., Han, X. H., Sommers, A., Park, Y., T' Joen, C., Jacobi, A. (2012). A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks. *International Journal of Refrigeration*, 35 (1), 7–26. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.09.001>