

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Калошкин С. Д., Ильиных И. А., Степашкин А. А., Сенатов Ф. С., Чердынцев В. В., Кузнецов Д. В.

*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4*

Получены композиционные теплопроводящие материалы на основе полипропилена. Исследована температурная зависимость модуля упругости методом динамического механического анализа и теплопроводность композитов. В качестве наполнителей для полимерной матрицы использовались нитрид бора, нитрид алюминия, многостенные углеродные нанотрубки и углеродные волокна. В результате проведенных исследований установлены зависимости теплопроводности от природы и состава композита и условий получения, показано закономерное возрастание теплопроводности при повышении степени наполнения. Увеличение теплопроводности композита может быть достигнуто за счет минимизации теплового сопротивления вдоль направления потока теплоты и формирования в композите теплопроводящего кластера, который реализуется при такой объемной доле наполнителя, которая выше порога перколяции.

Ключевые слова: полипропилен, теплопроводность, нанотрубки, нитрид бора.

## STUDY OF PHYSICAL-MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF HEAT-CONDUCTIVE POLYPROPYLENE-BASED COMPOSITES

Kaloshkin S. D., Ilinykh I. A., Stepashkin A. A., Senatov F. S., Tcherdyntsev V. V., Kuznetsov D. V.

*National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4*

In this study thermal conductive composite materials based on polypropylene were obtained. The temperature dependence of the elastic modulus was studied by dynamic mechanical analysis. As a filler for polymer matrix there was used boron nitride, aluminum nitride, multiwall carbon nanotubes and carbon fibers. The studies are set the depending of the thermal conductivity on the nature of the composite and the obtaining conditions; the thermal conductivity shows a regular increase with increasing of filling degree. The increase in thermal conductivity of the composite can be achieved by minimizing the thermal resistance along the direction of heat flow and the formation of a thermally conductive composite cluster, which is implemented with a volume of fraction of filler, which is above the percolation threshold.

Keywords: polypropylene, thermal conductivity, nanotubes, boron nitride.

### 1. Введение

При разработке высокоэффективных полимерных систем охлаждения для наружных светодиодных осветителей особый интерес представляет создание матричных полимерных композитов с высокотеплопроводящими наполнителями. Анализ литературных данных указывает на то, что в качестве наполнителя используют карбиды и нитриды, металлические частицы, графит, углеродные волокна и нанотрубки [1,3-5]. Наибольший интерес представляет использование для этих целей нитрида бора, углеродных волокон и нанотрубок, т.к. теплопроводность этих материалов в разы превышает теплопроводность меди, которая среди металлов является наилучшим проводником тепла.

В качестве полимерного связующего был выбран низковязкий полипропилен [2], поскольку данный материал обладает значительными преимуществами перед другими полимерами. Например, широко освоенный и хорошо себя зарекомендовавший на рынке

полимерных материалов полибутилен проигрывает полипропилену более высокой стоимостью, к тому же полибутилен превосходит полипропилен только по одному показателю – более малому коэффициенту линейного расширения. Линейный полиэтилен низкой плотности, по сравнению с полипропиленом, имеет меньшую надежность при длительном воздействии высоких температур.

## **2. Материалы и методика эксперимента**

В качестве исходных материалов и наполнителей были использованы: полипропилен, низковязкий (ТУ 214535465768); многослойные углеродные нанотрубки диаметром не более 30 нм и длиной не более 5 мм; высокомодульное углеродное волокно, марки ВМН-4; гексагональный нитрид бора; нитрид алюминия.

Образцы из исходных материалов были получены методом экструзионного перемешивания.

Физико-механические испытания экспериментальных образцов полимерных композитов проводили на динамическом механическом анализаторе (ДМА) Q800 фирмы TA INSTRUMENT (США). Использовался метод трехточечного изгиба.

Исследования теплопроводности экспериментальных полимерных композитов проводили на приборе LFA447, при температуре 25°C. Экспериментально определяемой характеристикой тепловых свойств материала являлась его температуропроводность  $\alpha$ , теплопроводность  $\lambda$  и удельная теплоемкость  $C_p$  определялись на основе данных по температуропроводности. Измерение температуропроводности основано на методе вспышки. Данный метод удовлетворяет требованиям ГОСТ 8.140-82 и ГОСТ 8.141-75.

## **3. Результаты и их обсуждение**

### **3.1. Результаты физико-механических испытаний**

На рисунке 1 представлены результаты исследования модуля упругости композитов на основе полипропилена, наполненного гексагональным нитридом бора, в зависимости от концентрации.

Сравнительный анализ результатов измерения модуля упругости в зависимости от концентрации (кривая 1 рисунка 1) показывает его закономерное возрастание при увеличении степени наполнения композита, которое объясняется, в первую очередь, аддитивным разбавлением сравнительно низкомолекулярной полимерной матрицы ( $E_{ПП} = 870$  МПа) высокомолекулярным наполнителем ( $E_{НБ} = 706$  ГПа).

Результаты эмпирически определенного модуля упругости были сопоставлены с данными теоретического расчета приблизительной величины модуля упругости композита, полученными на основании допущения об аддитивном влиянии компонентов и линейном

изменении дефектов (пустот, флуктуаций плотности) и степени кристалличности матрицы от содержания наполнителя (рис. 1).

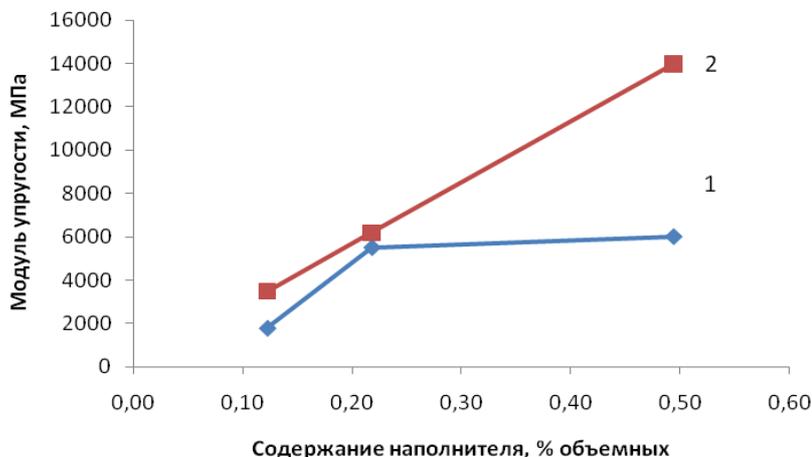


Рисунок 1. Зависимость эмпирического (кривая 1) и теоретического (кривая 2) значений модуля от объемной доли наполнителя

Расчет теоретического модуля упругости производили по формуле:

$$E = k(W_{i\dot{A}} \cdot E_{i\dot{A}} + (1 - W_{i\dot{A}}) \cdot E_{ii}), \quad (1)$$

где  $E_{i\dot{A}}$  – модуль упругости нитрида бора ( $E_{i\dot{A}} = 706$  ГПа),  $E_{ii}$  – модуль упругости полипропилена ( $E_{ii} = 870$  МПа),  $k$  – коэффициент, учитывающий неоднородности, возникающие в материале в результате введения наполнителя и снижающие модуль упругости.

Следует отметить, что зависимость эмпирического значения модуля упругости  $E = f(W)$ , где  $W$  – объемная доля наполнения, носит нелинейный характер, причем при степени наполнения более 22 % объемных (40 % массовых) модуль изменяется незначительно. Этот факт может быть объяснен тем, что предельная степень наполнения, определяемая долей связанной части полимера, находящейся в переходном слое, составляет не более 22% объемных (40% массовых). Поэтому наполнение более 22 % объемных (40 % массовых) приводит к нарушению монолитности образца, существенному росту дефектов и не вызывает роста прочностных показателей.

Таким образом, исследование зависимости механических свойств от степени наполнения показало, что наиболее целесообразно использовать композиционные материалы со степенью наполнения порядка 22 % об., при этом достигается максимальная монолитность

образца и может быть спрогнозировано оптимальное сочетание показателей прочностных свойств.

### 3.2. Результаты исследований теплопроводности

Сравнение эффективности применения нитрида бора и нитрида алюминия в качестве наполнителя в теплопроводящих полимерных композитах (рис. 2) показывает незначительное повышение эффективности при использовании нитрида алюминия. Однако, поскольку рыночная стоимость промышленного нитрида алюминия значительно выше стоимости нитрида бора гексагонального, использование последнего является более целесообразным.

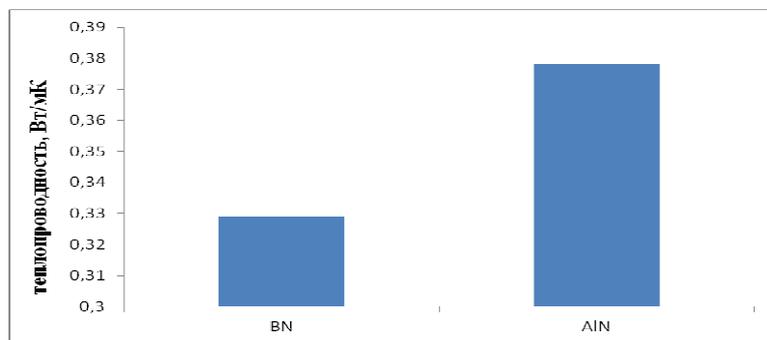


Рисунок 2. Гистограмма теплопроводности композитов на основе полипропилена, наполненного 4 % (масс.) нитрида бора и нитрида алюминия, при комнатной температуре

Из результатов теплопроводности полимерных композитов, наполненных нитридом бора гексагональным, в зависимости от степени наполнения (рис. 3), видно, что при увеличении степени наполнения с 25 % до 40 % (масс.) коэффициент теплопроводности возрастает более чем в два раза, в то время как дальнейшее увеличение степени наполнения до 70 % (масс.) увеличивает коэффициент теплопроводности менее чем на 10 %. Данные результаты, вероятно, связаны с достижением порога перколяции при степени наполнения нитридом бора более 30 % (масс.) и формированием теплопроводящего кластера.

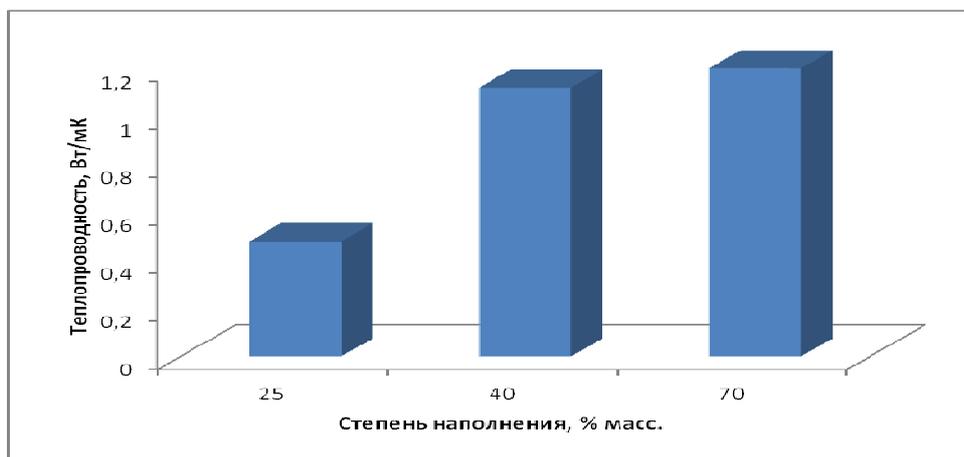


Рисунок 3. Гистограмма теплопроводности композитов на основе полипропилена и нитрида бора в зависимости от степени наполнения, при комнатной температуре

Анализ результатов теплопроводности композитов на основе полипропилена и углеродных нанотрубок в зависимости от степени наполнения (рис. 4) позволяет сделать вывод, что с уменьшением диаметра МУНТ теплопроводность снижается. Данный факт, вероятно, обусловлен с большей дефектностью тонких МУНТ по сравнению с толстыми, и соответственно тонкие МУНТ обладают меньшей теплопроводностью.

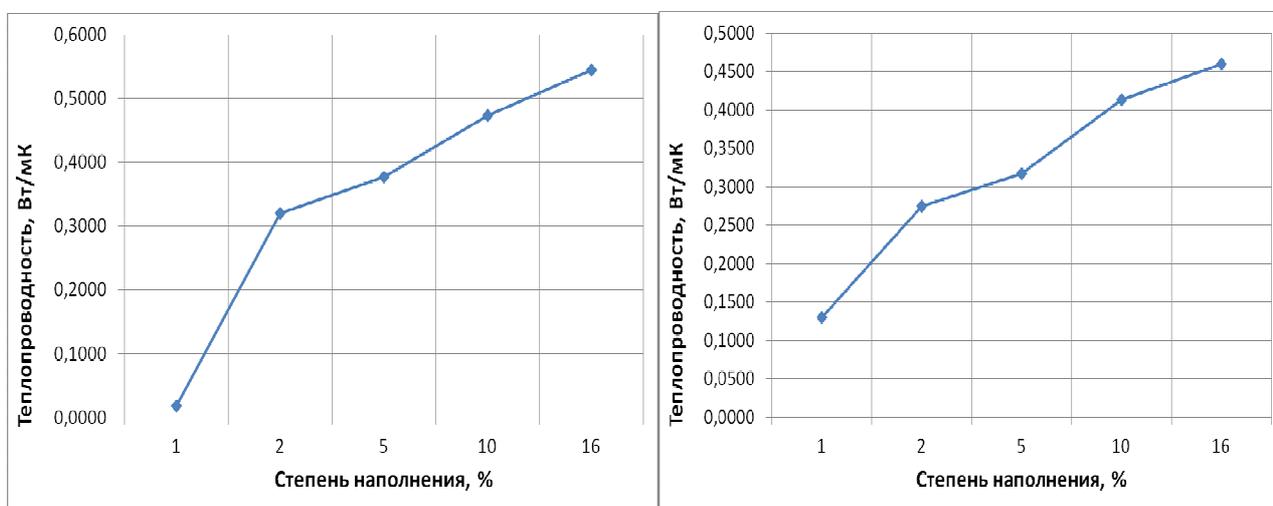


Рисунок 4. Графики зависимости теплопроводности композитов на основе полипропилена и многослойных углеродных нанотрубок диаметром 22 нм (слева) и 9 нм (справа) от степени наполнения

При ориентировании углеродных волокон в объемном полимерном композите вдоль направления теплового потока наблюдается почти двукратное увеличение коэффициента теплопроводности (рис. 5), объясняющееся анизотропией тепловых свойств углеродных

волокон. Так, теплопроводность вдоль углеродных волокон составляет 150 Вт/мК, тогда как поперечный коэффициент теплопроводности всего 2–3 Вт/мК.

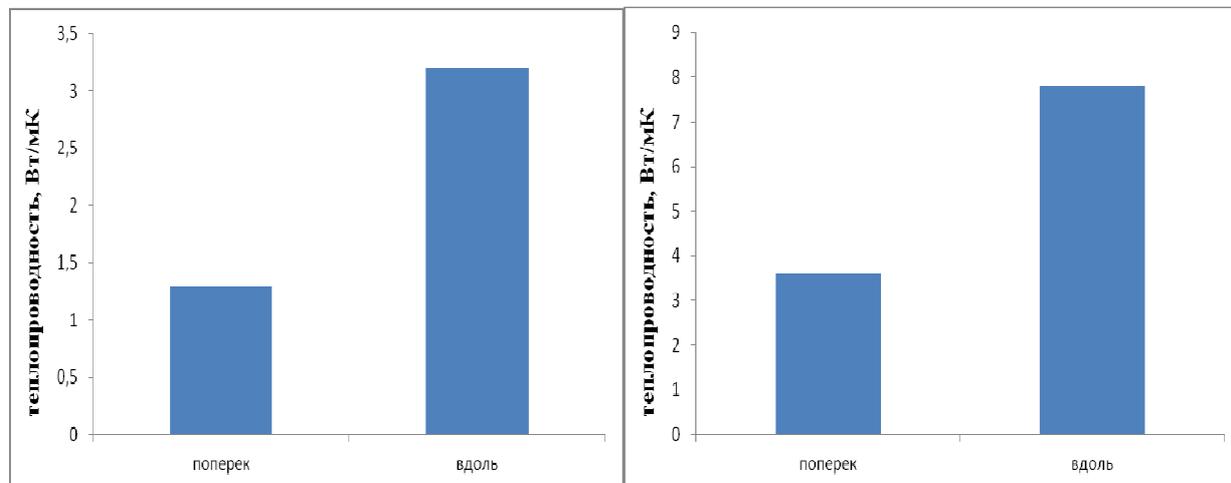


Рисунок 5. Результаты исследования теплопроводности при комнатной температуре композитов на основе полипропилена, наполненного 20 % масс. (слева) и 40 % масс. (справа) углеродными волокнами, при различной ориентации углеродных волокон

Установлено, что добавление 10 % (масс.) от массы наполнителя углеродных нанотрубок приводит к значительному увеличению теплопроводности до значения 10.4 Вт/мК (рис. 6). Данные результаты, вероятно, связаны с формированием теплопроводящего кластера за счет сочетания углеродных материалов различной дисперсности.

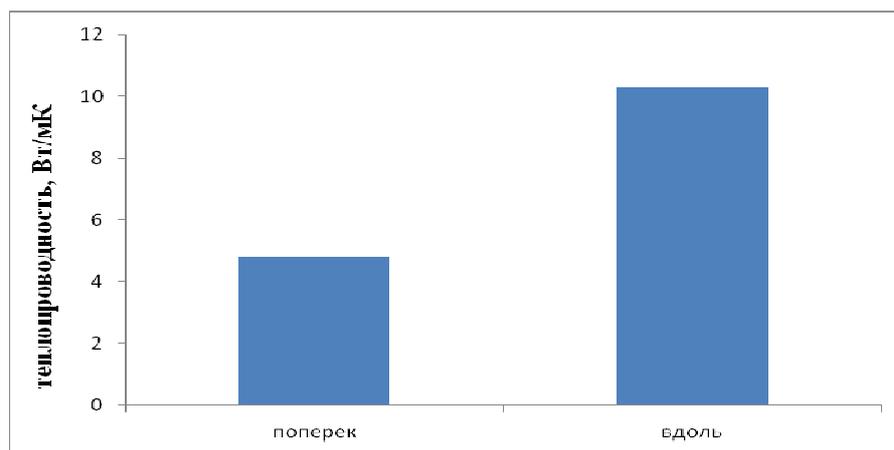


Рисунок 6. Результаты исследования теплопроводности при комнатной температуре композитов на основе полипропилена, наполненного 18 % углеродными волокнами и 2 % (масс.) углеродными нанотрубками, при различной ориентации углеродных волокон

#### 4. Заключение

Анализ результатов измерения модуля упругости композитов на основе полипропилена и гексагонального нитрида бора показывает его закономерное возрастание при увеличении степени наполнения композита.

В результате проведенных исследований установлены зависимости теплопроводности от природы и состава композита и условий получения, показано закономерное возрастание теплопроводности при повышении степени наполнения. Анализ результатов исследования теплопроводности композитов на основе полипропилена и различных наполнителей, таких как углеродные волокна и нанотрубки, нитрид бора гексагональный, позволяет сделать вывод, что наибольшей теплопроводностью обладают композиты на основе полипропилена, наполненные углеродным волокном, с добавлением 10 % (масс.) от массы наполнителя, углеродных нанотрубок. Степень наполнения углеродными материалами полимерных композитов должна составлять не менее 20 % (масс.).

Важным моментом при получении теплопроводящих композитов на основе углеродных волокон является ориентация волокна вдоль направления теплового потока в будущем объемном композиционном изделии. Это требование может быть достигнуто во время стадии литья, путем обеспечения направления впрыскивания перемешанного компаунда из экструдера в литьевую машину. Ориентация анизотропных углеродных волокон в объемных образцах полимерных композитов совпадает с направлением потока расплавленного полимера. Добавление углеродных нанотрубок в композиционные материалы на основе полипропилена и углеродных волокон необходимо для формирования в композите теплопроводящего кластера. Углеродные нанотрубки служат «мостиками» между углеродными волокнами для передачи тепла.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6099.

### **Список литературы**

1. Bhuiyan Md. A., Pucha R. V., Karevan M., Kalaitzidou K. Tensile modulus of carbon nanotube/polypropylene composites – A computational study based on experimental characterization // Computational Materials Science. – 2011. – V.50, I. 8. – P. 2347-2353.
2. Busico V., Cipullo R. Microstructure of polypropylene // Progress in Polymer Science. – 2011. – V. 26, I. 3. – P. 443-533.

3. Causin V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A. Morphological and structural characterization of polypropylene/conductive graphite nanocomposites // *European Polymer Journal*. – 2006. – V. 42, I. 12. – P.3153-3161
4. Karger-Kocsis J., Harmia T., Czigány T. Comparison of the fracture and failure behavior of polypropylene composites reinforced by long glass fibers and by glass mats // *Composites Science and Technology*. – 1995. – V.54, I.3. – P.287-29.
5. Shen L., Wang F. Q., Yang H., Meng Q. R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend // *Polymer Testing*. – 2011. – V. 30, I.4. – P.442-448.
6. Wakabayashi K., Brunner Ph. J., Masuda J., Hewlett Sh. A., Torkelson J. M. Polypropylene-graphite nanocomposites made by solid-state shear pulverization: Effects of significantly exfoliated, unmodified graphite content on physical, mechanical and electrical properties // *Polymer*. – 2010. – V.51, I.23, 29. – P. 5525-5531.

**Рецензенты:**

Серов Г. В., доктор технических наук, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ "МИСиС", г. Москва.

Кондаков С. Э., доктор технических наук, старший научный сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ "МИСиС", г. Москва.