

# Теплопровідність і електропровідність полімер-металевих композитів з 1D структурою наповнювача, сформованою в магнітному полі

Є.П. Мамуня, В.В. Левченко, І.М. Паращенко, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Досліджені електричні і термічні властивості металонаповнених композитів зі статистичною тривимірною (3D) і орієнтованою одновимірною (1D) структурою наповнювача, яка формувалася в магнітному полі. Композити готували на основі термореактивної смоли (силікону) та термопластичного полімеру ПЕНГ, а також металевих наповнювачів Fe і Ni з розміром частинок 3 і 10 мкм відповідно. Виявлено істотне підвищення рівня електропровідності та зменшення величини перколяційного порогу з 25 до 4 % об., а також зростання рівня теплопровідності в 1,5 рази в композитах силікон-Fe і ПЕНГ-Ni при формуванні 1D структури наповнювача. Також у роботі детально проаналізовано та кількісно оцінено фактори, які обмежують досягнення надвисоких (що наближаються до характеристик металу) значень тепло- і електропровідності у випадку формування провідної 1D структури. Високий термічний опір на межі поділу металева частинка-полімерна матриця і частинка-частинка лімітує термічний транспорт вздовж перколяційного кластера металевого наповнювача, проведено розрахунки міжфазного термічного контактного опору. Аналіз механізму переносу теплового потоку або електричного струму крізь прямі контакти частинка-частинка і відповідні розрахунки показують, що контактна пляма не робить істотного внеску в теплоперенос, внаслідок чого утворення провідного кластера з частинок наповнювача не впливає на величину теплопровідності. У випадку електричної провідності контактні плями відіграють вирішальну роль в утворенні провідного кластера і в перебігу електричного струму крізь металевий наповнювач.*

**Ключові слова:** полімерна композиція, одновимірна структура, магнітне поле, теплопровідність, електропровідність, перколяційний поріг, контактний термічний опір.

## Вступ.

Інтерес до полімерних композитів постійно зростає, оскільки вони в тій чи іншій мірі задовольняють попит на нові полімерні матеріали з покращеними або новими експлуатаційними властивостями. Це стосується не тільки механічних характеристик, а й властивостей, що не притаманні чистим полімерам, наприклад високої електро- та теплопровідності, особливих діелектричних характеристик. Такі полімерні композити/нанокомпозити займають особливе місце у номенклатурі полімерних матеріалів завдяки можливості використовувати ці матеріали у таких областях як мікроелектроніка, аерокосмічна та автомобільна галузі, біомедицина і т. п.) [1–3]. Різні види наповнювачів використовують для сполучення з полімерною матрицею (якою може бути як термопластичний, так і термореактивний полімер) для отримання композиційних матеріалів із заданими термічними, електричними та механічними властивостями [3–6].

Для надання композитному матеріалу електро- і

теплопровідності найбільш ефективно використання металевих частинок як наповнювача, при цьому електричні та термічні характеристики таких композитів можуть наближатися до притаманних металам, у той час як механічні властивості і методи обробки типові для пластмас. Досягнення властивостей металів у таких композитах залежить від багатьох факторів, і це надає можливість управління електричними, термічними та іншими фізичними характеристиками, які визначають діапазон їх застосування. Перші регулярні дослідження почали проводити досить давно [7] і продовжують дотепер. Вивчали залежність електро- та теплопровідності від вмісту наповнювача, форми і розміру частинок, просторового розподілу наповнювача в полімерній матриці, типу полімерної матриці, умов формування композиту, перколяційні ефекти електропровідності тощо [8–15]. Виявлено, що перколяційний поріг ( $\varphi_c$ ) у металонаповнених композитах має досить високі значення, величина  $\varphi_c$  коливається в межах 5–30 % об.

залежно від типу полімерної матриці і наповнювача та його просторового розподілу в об'ємі полімеру, а досягнуті величини електропровідності менші за провідність блочного металу на декілька порядків.

Покращення теплопровідності композитів також має місце за високих концентрацій металевого наповнювача. Але введення великої кількості наповнювача, по-перше, погіршує власні характеристики, що притаманні полімеру (висока ударна в'язкість, низька густина, здатність до формування методами екструзії і лиття під тиском тощо) і по-друге, досягнуті величини теплопровідності менші очікуваних, виходячи з високого значення теплопровідності наповнювача. Так, величина теплопровідності ( $\lambda$ ) в композиті поліанілін-Аg досягла тільки 1,3 Вт/(м·К) за 25 % об. срібного наповнювача, що мав  $\lambda_{Ag}=425$  Вт/(м·К) [16], а в композиті ПЕВГ-Аg  $\lambda$  сягала 1,8 Вт/(м·К) за 22 % об. Аg [17]. Для композиту ПП-Сu величина  $\lambda$  становила 2,3 Вт/(м·К) за вмісту 43 % об. Сu і значення  $\lambda_{Cu}=389$  Вт/(м·К) [13]. Отже, умови переносу електричного заряду і теплового потоку визначають рівень електричної та теплової провідності в гетерогенній системі полімер-наповнювач, в якій провідна фаза утворена дисперсним провідним наповнювачем, рівномірно розподіленим у полімерній матриці.

Подальші дослідження показали, що упорядкована структура провідного наповнювача, зокрема орієнтована в одному напрямку (1D), різко змінює властивості композиту порівняно зі статистичною тривимірною структурою (3D) і надає йому анізотропії [18–20]. При цьому властивості композиту вздовж витягнутої 1D структури наповнювача досягають бажаних значень за значно меншого вмісту наповнювача і можуть бути ближчими до характеристик провідного наповнювача, ніж у випадку 3D структури [21–33]. Наприклад, епоксидні композити на основі вуглецевих волокон мали надвисоке значення теплопровідності 695 Вт/(м·К) вздовж напрямку орієнтації волокон [34]. В роботі [23] було встановлено, що орієнтовані в сильному магнітному полі (7 і 26 Тл) одношарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають у десять разів вищу теплопровідність вздовж напрямку нанотрубок, ніж у поперековому напрямку. Формування 1D структури може відбуватися під впливом як магнітного [21–28], так і електричного [29–33] полів, які мають орієнтуючий ефект на частинки наповнювача. У випадку полімер-металевих композитів, коли металевий наповнювач має феромагнітні властивості, обробка магнітним полем – це найбільш ефективний метод формування витягнутої 1D структури з частинок наповнювача, яка становить провідну фазу в композиті.

Метою цієї роботи є порівняльне дослідження електричних і термічних властивостей металонаповнених композитів зі статистичною 3D та орієнтованою 1D структурою наповнювача, яка формувалася в магнітному полі. Також у роботі зроблено кількісну оцінку

факторів, які обмежують досягнення надвисоких (що наближаються до характеристик металу) значень тепло- і електропровідності у випадку формування провідної 1D структури.

### Експериментальна частина.

*Матеріали, приготування композицій та методи вимірювання.*

Для приготування композитів використовували дві полімерні основи: кремнійорганічну (силіконову) композицію ВІКСЕЛ-750 (ТУ У 25.1-001 51644-177:2009), яка є двокомпонентною системою і складається з низьков'язкої пасти і каталізатора-отверджувача УК-2,5, і поліетилен низької густини (ПЕНГ). Як наповнювачі були використані дисперсні метали, що мають феромагнітні властивості, а саме: карбонільний нікель марки ПНК (ГОСТ 9722-79) з середнім розміром частинок 10 мкм і карбонільне залізо радіотехнічне марки Р-10 (ГОСТ 13610-79) із середнім розміром частинок 3 мкм.

Полімер-металеві композиції на основі силікону (силікон-Fe) готували додаванням визначеної кількості залізного порошку до силіконової пасти з подальшим ретельним змішуванням у ступці для запобігання агрегації частинок і отримання рівномірного розподілу їх по об'єму композиції. Каталізатор-отверджувач додавали після змішування. Вміст металевого наповнювача варіювали в межах 0,5–35,0 % об. Отриманою рідкою композицією заповнювали немагнітну форму, виготовлену з полімерного матеріалу, в якій формували зразок розміром 15×15×3 мм.

Форму зі зразком вміщували на 15–30 хв. у вакуумну камеру щоб запобігти наявності газових включень, які утворюються в процесі змішування та тверднення, і які можуть вплинути на результати вимірювань.

Полімер-металеві композиції на основі ПЕНГ (ПЕНГ-Ni) готували змішуванням розплаву ПЕНГ з нікелевим порошком у мікрозмішувачі оригінальної конструкції за  $T=150$  °С. Гомогенізовану суміш пресували в сталевій формі під тиском 10 МПа за температури 130 °С, отримуючи зразок у вигляді диска діаметром 20 мм і товщиною 3 мм.

Обробку магнітним полем силіконових композитів проводили шляхом вміщення немагнітної форми з неотвердженою композицією в постійне магнітне поле до повного тверднення. Зразок композиту на основі ПЕНГ вміщували в піч, зроблену з немагнітних матеріалів і

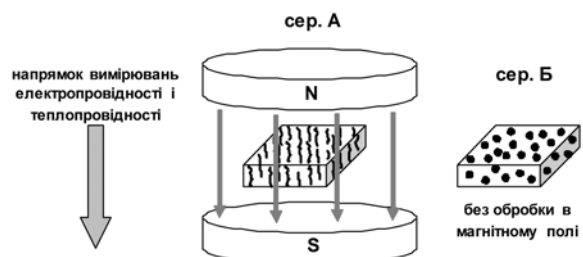


Рис. 1. Схема обробки полімер-металевих композитів у магнітному полі

розташовували в зазорі між магнітами, підтримували температуру пічки 130 °С. Експозиція розплавленого зразка в магнітному полі була 15 хв., далі піч охолоджували, не виймаючи з магнітного поля.

Постійне магнітне поле генерувалося між двома Nd-Fe-B магнітними циліндрами діаметром 70 мм, в яких N і S полюси спрямовані один до одного (див. схему пристрою на рис. 1). Зразок був поміщений в середину між полюсами магніту. Магнітне поле регулювали відстанню між полюсами і вимірювали за допомогою магніметра, магнітна індукція становила 0,5 Тл у місці розміщення зразка. Оскільки розмір зразків був істотно меншим, ніж діаметр магніту, магнітне поле всередині зразка можна вважати однорідним.

Зразки, сформовані в магнітному полі, позначали як серія А, необроблені полем зразки як серія Б. Серія А відповідає такій структурі композиту коли під дією магнітного поля в полімерній матриці формується 1D

структура з частинок нікелю (Ni) або заліза (Fe), орієнтована уздовж напрямку магнітних силових ліній, і паралельна напрямку вимірювань електро- та теплопровідності (рис. 1). Серія Б була приготовлена без обробки в магнітному полі і характеризувалась випадковим 3D розподілом металевих частинок у полімерній матриці. Для запобігання осідання важких металевих частинок протягом твердіння композиції в останньому випадку застосовували спеціальний пристрій, де форма оберталася зі швидкістю 1 об/с.

Виміри електропровідності проводили на постійному струмі тераометром Е6-13А відповідно до ГОСТ 6433.2-71 і ГОСТ 20214-74 з використанням полірованих електродів з латуні. Електропровідність розраховували із співвідношення:

$$\sigma = (1/R)(h/S), \quad (1)$$

де:  $R$  – вимірний тераометром опір зразка;  $h$  і  $S$  – товщина та площа зразка відповідно.

Визначення теплопровідності композитів здійснювали за допомогою приладу моделі ИТ-4 для вимірювання теплопровідності неметалічних матеріалів.

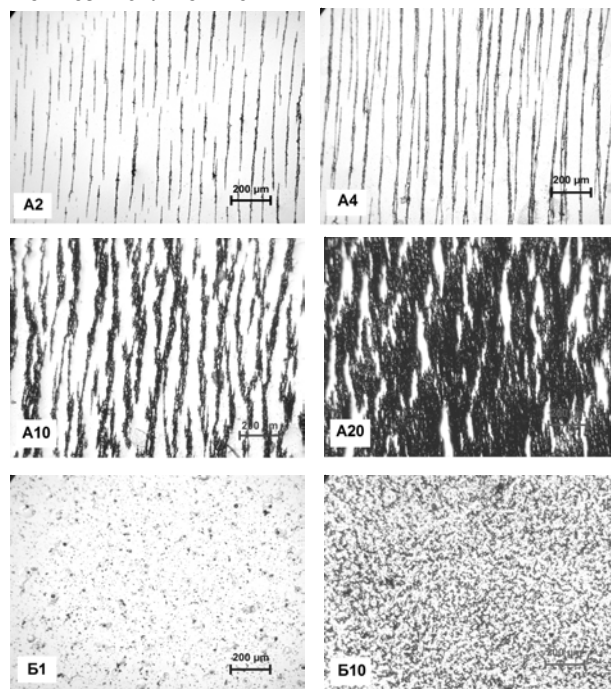
Зразки для оптичної мікроскопії композитів силікон-Fe готували нанесенням тонкого шару неотвердненого композиту на предметне скло. Скло вміщували між магнітами поряд зі зразком таким чином, що магнітні лінії поля були паралельні площині скла і в тонкому шарі композиту на склі формувалася анізотропна структура (сер. А), яку потім спостерігали в мікроскопі на просвіт. Для серії Б таке ж скло залишали без дії магнітного поля. В композиті ПЕНГ-Ni від готового зразка за допомогою мікротому відрізували тонкі (10–20 мкм) луски, які піддавали мікроскопічному дослідженню на просвіт.

### Результати експерименту.

#### Структура композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni.

Еволюція структури композитів силікон-Fe при збільшенні вмісту наповнювача, оброблених і необроблених у магнітному полі, показана на рис. 2. В оброблених композитах за мінімальної концентрації наповнювача (2 % об.) частинки заліза утворюють ізольовані короткі стренги, орієнтовані вздовж магнітного поля. За вмісту наповнювача 4 % об. стренги зливаються в неперервні одновимірні структури. Подальше збільшення концентрації наповнювача до 10 % об. веде до потовщення стренг і утворення бокових відгалужень, деякі з котрих з'єднуються між собою. Ще більший вміст наповнювача формує структуру з розгалуженими з'єднаними боковими відростками, де вже неможливо виділити окремі стренги, тобто відбувається перехід від 1D до 3D структури. Композит з 20 % об. наповнювача демонструє насичену 3D структуру, але ще можна розрізнити орієнтування вздовж магнітного поля. Отже, збільшення вмісту наповнювача веде, по-перше, до утворення неперервної провідної 1D структури за помірних концентрацій наповнювача і до її трансформації в 3D структуру за великого вмісту наповнювача.

#### Композит силікон-Fe



#### Композит ПЕНГ-Ni

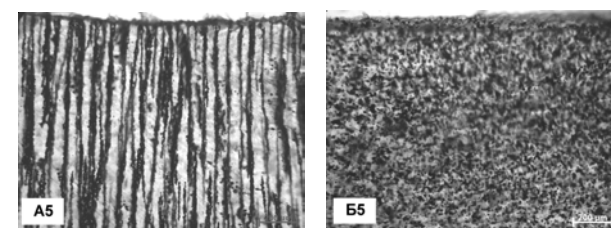


Рис. 2. Структура композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni з різною концентрацією наповнювача, оброблених (сер. А) та необроблених (сер. Б) у магнітному полі. Позначення на мікрофото означають серію і об'ємний вміст наповнювача, наприклад А10 означає серію А і вміст наповнювача 10 % об.

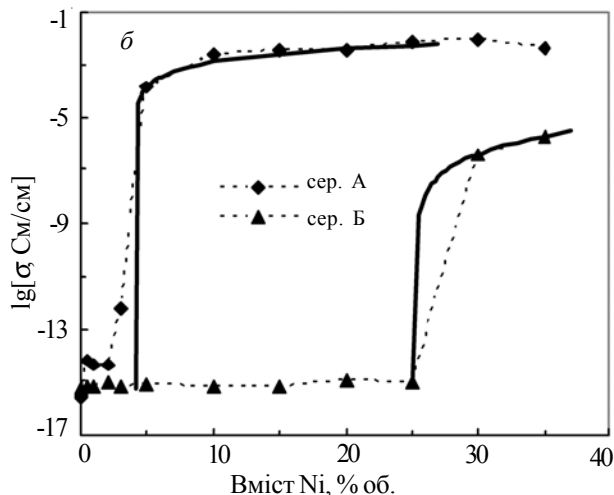
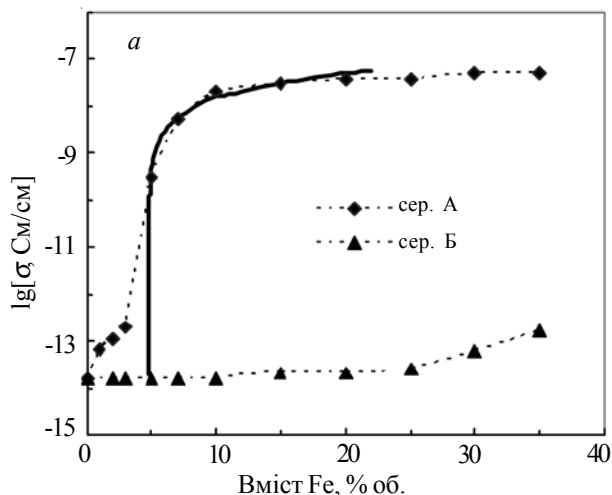


Рис. 3. Концентраційні залежності електропровідності композицій силікон-Fe (а) і ПЕНГ-Ni (б) для серій А і Б (1D і 3D структури наповнювача відповідно). Суцільні лінії – розрахунок, згідно з рівнянням перколяції (2)

Композити серії Б проявляють статистичний розподіл наповнювача в усьому концентраційному інтервалі.

Структура композитів ПЕНГ-Ni з 5 % об. наповнювача, обробленого (сер. А) і необробленого в магнітному полі (сер. Б), показана на рис. 2. В композиті серії А видно утворення стренг із частинок наповнювача, подібних до тих, що спостерігали в композиті силікон-Fe. Композит серії Б демонструє рівномірний розподіл наповнювача по об'єму композиту.

*Електропровідність композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni.*

Результати вимірювань електропровідності композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni (серії А і Б) показані на рис. 3. Концентраційні залежності електропровідності демонструють перколяційну поведінку провідності, яка полягає в стрімкому збільшенні електропровідності при досягненні порогу перколяції за вмісту близько 4 і 5 % об. частинок Ni і Fe у композитах ПЕНГ-Ni та силікон-Fe відповідно. Такий вміст наповнювача відповідає утворенню суцільних одновимірних стренг в об'ємі композиту (рис. 2). В той же час, перколяційний ефект спостерігали для серії Б у композиті ПЕНГ-Ni тільки за 25 % об. вмісту наповнювача (рис. 3б), а композит силікон-Fe демонструє відсутність перколяційного ефекту (рис. 3а).

Електропровідність в області вище порогу перколяції може бути описана відомим перколяційним рівнянням:

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

де:  $\varphi_c$  – поріг перколяції;  $\sigma_0$  – коефіцієнт, що визначається провідністю наповнювача;  $t$  – критичний показник. Воно може бути записано в логарифмічному вигляді як:

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

Фітинг скейлінгової залежності рівняння (2) за допомогою лінійного рівняння (3), що графічно поданий в координатах  $\lg \sigma \sim \lg(\varphi - \varphi_c)$ , дає змогу визначати всі три параметри перколяційного рівняння, а саме значення  $\varphi_c$ ,  $t$  та  $\sigma_0$ . Фітингові залежності показані на

рис. 4. Значення параметрів рівняння (2) для композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni наведені в табл. 1.

Використовуючи значення табл. 1, було розраховано теоретичні перколяційні залежності для серій А і Б згідно з рівнянням (2), які показані на рис. 3 суцільними лініями. Видно, що для сер. А добру відповідність експериментальним точкам спостерігали для концентрацій до 20 % об. Fe і до 25 % об. Ni. Дані таблиці демонструють низьке значення порогу перколяції для зразків серії А, підданих обробці магнітним полем,  $\varphi_c$  дорівнює 4,8 і 4,2 % об. на противагу 25 % об. для системи з рівномірним розподілом наповнювача (сер. Б). Така низька величина перколяційного порогу доводить ефективність 1D структури для транспорту заряду. Крім того, для зразків серії А характерне низьке значення критичного показника ( $t=1,1$ ). З перколяційної теорії відомо, що величина  $t$  визначається розмірністю

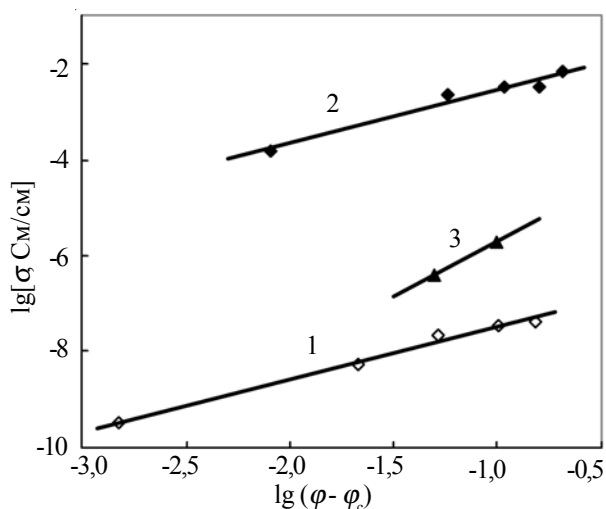


Рис. 4. Фітингові залежності електропровідності для композицій силікон-Fe (1) і ПЕНГ-Ni (2, 3). Композити, оброблені в магнітному полі (сер. А) – 1, 2; необроблений (сер. Б) – 3

Таблиця 1. Параметри перколяційного рівняння (2) для композитів силікон-Fe та ПЕНД-Ni

Композит	$\varphi_c$	$t$	$\sigma_0$ , См/см
Силікон-Fe, сер. А	0,048	1,1	$4,05 \cdot 10^{-7}$
ПЕНД-Ni, сер. А	0,042	1,1	$2,90 \cdot 10^{-2}$
ПЕНД-Ni, сер. Б	0,250	2,3	$3,86 \cdot 10^{-4}$

системи і дорівнює 1,0 для структури 1D, 1,3 для структури 2D і 2,0 для структури 3D [35–37]. Значення  $t$ , отримане для зразків серії А, свідчить, що структура провідної фази близька до 1D, а для серії Б – до 3D.

Привертає увагу той факт, що необроблені зразки композиту ПЕНГ-Ni показують наявність перколяційного порогу за  $\varphi_c = 25\%$  об., у той же час за цієї концентрації композит силікон-Fe демонструє тільки незначне підвищення провідності (рис. 4). Крім того, з табл. 1 видно, що в серії А провідність ( $\sigma_0$ ), яка асоціюється з провідністю фази наповнювача, для композиту ПЕНГ-Ni має вище на 5 порядків значення, ніж для композиту силікон-Fe. Цей ефект пов'язаний, по-перше, з вищою провідністю нікелю порівняно із залізом. По-друге, для здійснення провідності через фазу металевого дисперсного наповнювача необхідно існування стискаючих зусиль між частинками, які руйнують оксидні плівки на їх поверхні, причому для кожного металевого наповнювача є гранична величина зусилля, нижче якої провідність не виникає [38]. Такі зусилля створюються внутрішнім тиском у полімерній матриці, який розвивається при отвердненні термореактивного полімеру, або при охолодженні термопластичного полімеру. Величина зусиль тим більша, чим жорсткіший полімер. Очевидно, що в еластичній силіконовій матриці внутрішні зусилля набагато менші, ніж у поліетилені, що й приводить до відсутності провідності в композиції силікон-Fe навіть за високих ступенів наповнення, коли перколяційний поріг досягнутий. Цей ефект також є однією з причин меншої величини провідності

еластичних композитів силікон-Fe порівняно з композитом ПЕНГ-Ni і, відповідно, значно меншої величини параметра  $\sigma_0$  (табл. 1).

*Теплопровідність композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni.*

Залежність теплопровідності від вмісту наповнювача для композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni наведена на рис. 5. Рисунок демонструє зростання теплопровідності з підвищенням вмісту металевого наповнювача, оскільки він має вищу теплопровідність, ніж полімерна матриця. Теплопровідність зразків, оброблених у магнітному полі (сер. А) порівняно з необробленими (сер. Б) зразками значно вища. Наприклад, теплопровідність композитів, наповнених 15% об. Fe і Ni, збільшується на 45 і 43% в порівнянні з композитами, що містять рівномірно розподілений наповнювач. Підвищення значень теплопровідності, що спостерігали в композитах після впливу магнітного поля пояснюється тим, що магнітне поле упорядковує металеві частинки у видовжені ланцюгові структури (рис. 2), що полегшує перенесення теплового потоку через них і, отже, підвищує ефективну теплопровідність композитів порівняно з відповідними значеннями, коли частинки розподілені в об'ємі полімеру статистично.

Таку саму поведінку теплопровідності спостерігали автори [39] у біополімері, наповненому частинками карбонільного заліза. Епоксидні композити, що містили орієнтовані нанотрубки, показали стрибкоподібне зростання теплопровідності за малих концентрацій ВНТ порівняно з дисперсно розподіленими ВНТ [40]. Вуглецеві нанотрубки, орієнтовані за допомогою технології електроспінінгу, мали теплопровідність, вищу в 50 разів, ніж для неорієнтованого мату нанотрубок [41]. Отже, орієнтація частинок наповнювача в напрямку теплового потоку – найкращий шлях для ефективного підвищення теплопровідності композитного матеріалу.

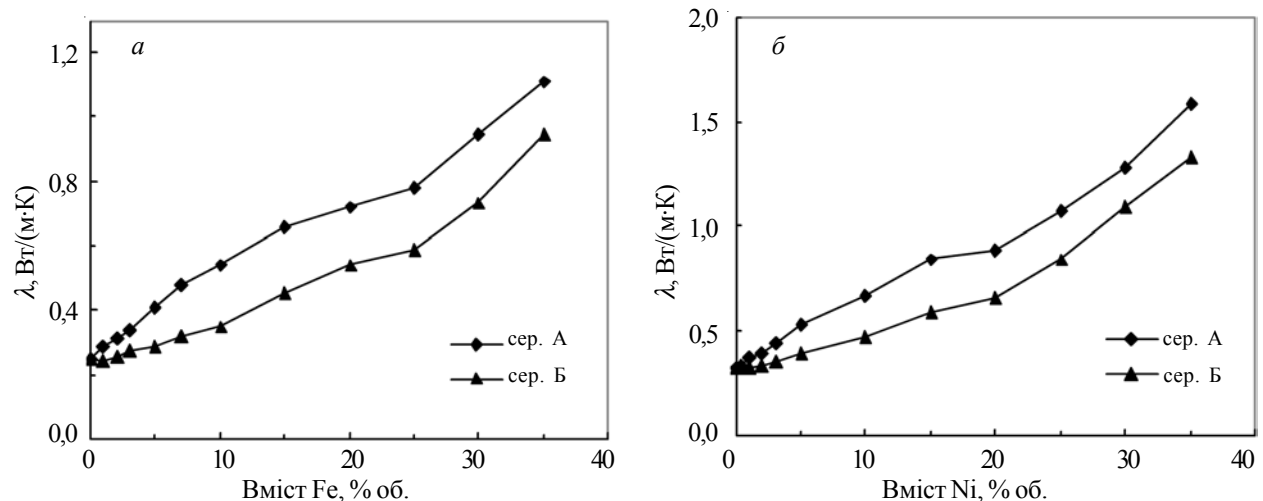


Рис. 5. Концентраційні залежності теплопровідності для композицій силікон-Fe (а) і ПЕНГ-Ni (б), оброблених (сер. А) і необроблених (сер. Б) у магнітному полі

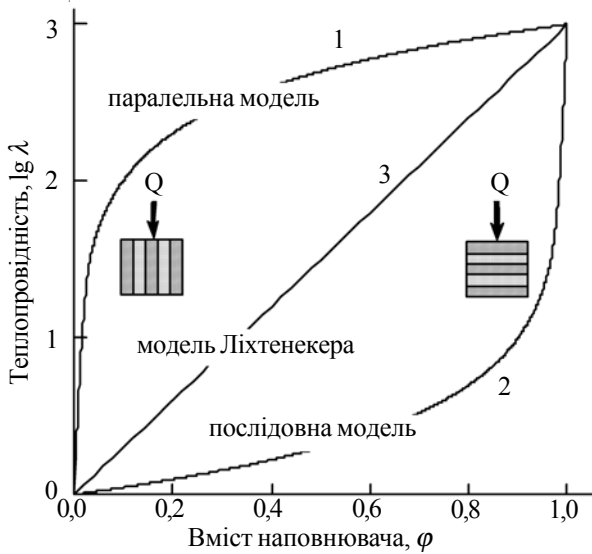


Рис. 6. Теплопровідність двофазних систем: 1 – паралельна модель, рівняння (4); 2 – послідовна модель, рівняння (5); 3 – модель Ліхтенкера, рівняння (6). Для розрахунку взяті значення  $\lambda_1=1$  і  $\lambda_2=1000$ .  $Q$  – тепловий потік

**Обговорення результатів.**

*Моделювання термічної провідності.*

Багато теоретичних, емпіричних і напівемпіричних моделей було запропоновано щоб передбачити значення ефективної теплопровідності, базуючись на характеристиках матеріалів, які є компонентами композиту [42–47]. Концентраційні залежності теплопровідності ( $\lambda$ ) двофазної системи (полімер/наповнювач), згідно з будь-якою моделлю, лежать всередині області, обмеженої найвищою і найнижчою провідністю  $\lambda_{max} > \lambda > \lambda_{min}$ . Найбільша і найменша провідності

підкоряються рівнянням (4) і (5) відповідно:

$$\lambda_{max} = (1 - \varphi)\lambda_1 + \varphi\lambda_2, \tag{4}$$

$$\frac{1}{\lambda_{min}} = \frac{(1 - \varphi)}{\lambda_1} + \frac{\varphi}{\lambda_2}. \tag{5}$$

Рівняння (4) описує теплопровідність системи з паралельних пластин високопровідного ( $\lambda_2$ ) і низькопровідного ( $\lambda_1$ ) компонентів, розташованих паралельно тепловому потоку  $Q$ , де провідність системи визначається вмістом високопровідного компоненту (рис. 6). Це так звана паралельна модель. Рівняння (5) описує найменшу провідність двофазної системи з послідовно складених низько- і високопровідної пластин, розташованих перпендикулярно до теплового потоку, де загальна провідність визначається кількістю низькопровідного компоненту, який обмежує тепловий потік крізь систему (послідовна модель). Для полімерних композитів  $\lambda_1 = \lambda_p$  і  $\lambda_2 = \lambda_f$ .

У багатьох випадках теплопровідність двофазної системи з дисперсною високопровідною фазою (наприклад полімерних композитів) підкоряється логарифмічному рівнянню Ліхтенкера [8]:

$$\lg \lambda = (1 - \varphi)\lg \lambda_1 + \varphi\lg \lambda_2. \tag{6}$$

На рис. 6 ця залежність зображена лінійною функцією в напівлогарифмічних координатах, вона є проміжним випадком між найбільшою і найменшою провідностями. Як видно, залежності (4) та (5) симетричні відносно функції (6).

Для порівняння з наведеними моделями експериментальні концентраційні залежності теплопровідності для силікон-Fe і ПЕНГ-Ni композитів зображені на рис. 7 у напівлогарифмічних координатах. Як видно, концентраційна залежність теплопровідності для серії А відповідає паралельній моделі до концентрації 10% об. Fe

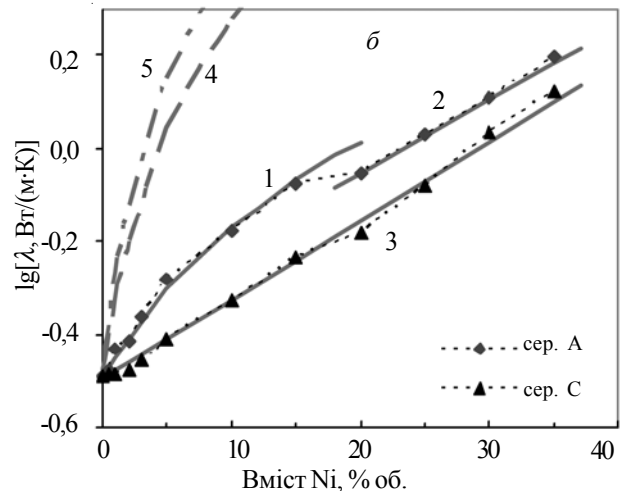
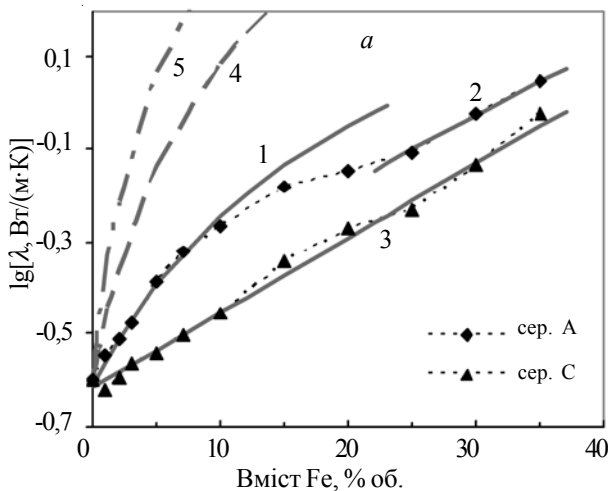


Рис. 7. Моделювання експериментальних залежностей теплопровідності (точки) за допомогою теоретичних рівнянь (4)–(7) (суцільні лінії) для систем силікон-Fe (а) і ПЕНГ-Ni (б). Криві 1, 4 – теоретичні залежності за рівнянням (7) з різними значеннями коефіцієнта  $C$  ( $C=1$  – криві 4), криві 2, 3 – теоретичні залежності за рівнянням (6) зі значенням  $\lambda_2 = \lambda_f$ , крива 5 – розрахунок згідно з рівнянням (7) за значень  $\lambda_f = \lambda_{Fe}$  і  $\lambda_p = \lambda_{Ni}$ . Параметри рівнянь подані в табл. 2

Таблиця 2. Параметри рівнянь (4), (6), (7) для композитів силікон-Fe та ПЕНД-Ni

Композит	$\lambda_p$ , Вт/(м·К)	$\lambda_f$ , Вт/(м·К)	C	$\lambda_{Fe}, \lambda_{Ni}$ Вт/(м·К)	$\lambda_{Fe}/\lambda_f$ , $\lambda_{Ni}/\lambda_f$
Силікон-Fe, сер. А	0,24	10	0,350	53	5,3
Силікон-Fe, сер. Б	0,24	10	-	53	5,3
ПЕНД-Ni, сер. А	0,32	16	0,243	91	5,7
ПЕНД-Ni, сер. Б	0,32	16	-	91	5,7

і до 15 % об. Ni, тобто одновимірний розподіл наповнювача приводить до найбільшого значення теплопровідності (криві 1). Розрахунок кривих проводили за рівнянням:

$$\lambda = (1 - \varphi)\lambda_p + C\varphi\lambda_f \quad (7)$$

яке відрізняється від рівняння (4) наявністю коефіцієнта C, що визначає частку наповнювача, яка утворює неперервні стренги і проводить тепловий потік, решта наповнювача перебуває в “мертвих” кінцях і відгалуженнях від стренг, ця частка наповнювача не дає істотного внеску в перенос теплового потоку (значення коефіцієнта C наведені в табл. 2). Дійсно, рис. 2 показує наявність значної кількості частинок наповнювача, що не входять у стренги, які пронизують весь зразок і становлять провідну фазу, згідно з моделлю. Розрахунок за рівнянням (7) зі значенням коефіцієнта C=1, тобто для ідеального 1D розподілу частинок наповнювача, приводить до значно вищих значень теплопровідності (рис. 7, криві 4). Параметри рівнянь, за якими проводили розрахунки, дані в табл. 2.

Вище концентрації 10 % об. Fe і 15 % об. Ni зростання теплопровідності з вмістом наповнювача сповільнюється і експериментальні дані відхиляються від розрахунку згідно з паралельною моделлю. Починаючи з концентрації 25 % об. для композиту силікон-Fe і 20 % об. для композиту ПЕНГ-Ni експериментальні значення добре узгоджуються з розрахунком за моделлю Ліхтенекера (рис. 7, криві 2). Це означає перехід від 1D до 3D структури при збільшенні наповнювача в інтервалі 10–25 % об. у композиті силікон-Fe і в інтервалі 15–20 % об. у композиті ПЕНГ-Ni. Картина переходу від 1D до 3D структури провідної фази в композиті силікон-Fe прослідковується на мікроскопічних зображеннях, поданих на рис. 2.

Теплопровідність композитів з 3D структурою наповнювача, які не піддавали обробці в магнітному полі, добре описується рівнянням Ліхтенекера в усьому діапазоні концентрацій (рис. 7, криві 3). Слід відмітити, що в рівняннях (6) і (7), як у розрахунках серії А, так і серії Б (криві 2 і 3), використовували значення провідності наповнювача ( $\lambda_p$ ), яке значно відрізняється від теплопровідності самого блочного металу ( $\lambda_{Fe}$  або  $\lambda_{Ni}$ ). Відношення  $\lambda_{Fe}/\lambda_f$  та  $\lambda_{Ni}/\lambda_f$  перевищує 5 (табл. 2), що свідчить про значно меншу теплопровідність металевих порошків, який становить провідну фазу, порівняно з блочним металом. Проблема проходження теплового потоку через полімерне середовище з дисперсною високотеплопровідною фазою обговорювали в [48, 49]. Відмічена

істотна роль міжфазної границі полімер-наповнювач і контактів між частинками наповнювача в термічній провідності композиту, які спричиняють міжфазний і контактний термічний опір відповідно. Розрахунки, виконані в роботі [49], показують, що навіть у композиті з витягнутими вздовж теплового потоку нанотрубками можна отримати істотно підвищену величину теплопровідності тільки при зниженні термічного опору до величини меншої, ніж  $1 \cdot 10^{-8}$  (м<sup>2</sup>·К)/Вт. Крім того знайдено, що утворення поперекових контактів між нанотрубками знижує ефективну теплопровідність внаслідок внеску контактного термічного опору, який є домінуючим і може перевищувати міжфазний опір за високих концентрацій наповнювача. Цей факт пояснює уповільнення зростання теплопровідності при переході від витягнутої 1D до 3D структури, який відбувається в наших системах в області концентрацій наповнювача вище 10–15 % об.

*Роль контактної і міжфазної опору в термічній провідності.*

Існуючі прості моделі теплопровідності, наприклад (4–6), в яких враховується тільки вміст компонентів і не береться до уваги форма та орієнтація частинок і наявність термічного опору, при використанні теплопровідності металу  $\lambda_{Me}$  як провідності дисперсної фази  $\lambda_2$  ( $\lambda_2 = \lambda_{Me}$ ) в металонаноповнених композитах дають завищені значення теплопровідності. В нашому випадку розрахунок згідно з рівнянням (7), де як  $\lambda_f$  взято значення  $\lambda_{Me}$  (рис. 7, крива 5), показує значення теплопровідності, які набагато вищі за випадок, коли використовували значення  $\lambda_f$  (крива 1). Наприклад, для композиту ПЕНГ-Ni з вмістом наповнювача 15 % об. розрахунок при  $\lambda_2 = \lambda_f$  дає значення  $\lambda = 0,85$  Вт/(м·К) (експериментальне значення  $\lambda = 0,84$  Вт/(м·К)), тоді як розрахунок із  $\lambda_2 = \lambda_{Ni}$  дає величину  $\lambda = 3,59$  Вт/(м·К).

В роботі [50] показано, що термічна провідність композитів полімер-ВНТ значно нижча, ніж розрахована, коли як  $\lambda_2$  брали власну провідність нанотрубок, оскільки тепловий потік обмежений низькою міжфазною термічною провідністю. Високий термічний опір на межі поділу ВНТ-полімерна матриця і нанотрубка-нанотрубка лімітує термічний транспорт вздовж перколяційної сітки ВНТ. Дійсно, для досліджуваних у цій роботі композитів розрахунок показує набагато вищі значення провідності, якщо як  $\lambda_2$  брати  $\lambda_{Ni}$  і  $\lambda_{Fe}$  (рис. 7, криві 5). Автори [50] знайшли, що ефективний термічний опір між двома нанотрубками завжди рівний/більший, ніж еквівалентний термічний опір

шару полімеру товщиною 40 нм. Це дає змогу зробити висновок, що теплопровідність композиту контролюється, головним чином, міжфазною термічною провідністю внаслідок розсіювання фонових на міжфазній границі [51]. Експериментально процеси, які відбуваються на міжфазній границі полібутилентерефталат/Al волокно, досліджували в роботі [52].

Розрахунки, виконані авторами [53], показують, що вплив високопровідного наповнювача на зростання теплопровідності значно зменшується у випадку, коли міжфазний термічний опір  $R_K > 10^{-7}$  м<sup>2</sup>К/Вт. Більш того, коли термічний опір стає  $R_K \geq 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт, зростання провідності композиту стає нечутливим до високої провідності наповнювача, тобто наповнювачі з більшою і меншою теплопровідністю (наприклад, ВНТ з  $\lambda=6000$  Вт/(м·К) або з  $\lambda=3000$  Вт/(м·К)) дають майже однакове збільшення теплопровідності композиту (для нанотрубок у полімерній матриці автори брали значення  $R_K \approx 8 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт). Теплопровідність композитів на основі епоксидної смоли, яка містила нанотрубки, покриті наночастинками срібла і немодифіковані нанотрубки, мала близькі значення [50], хоча теплопровідність і контактні властивості самих цих наповнювачів істотно різняться. Автори [54] знайшли, що підвищення теплопровідності наповнювача не впливає на величину теплопровідності композиту, коли відношення теплопровідностей наповнювача і полімеру перевищує 100.

Модельний підхід до опису контакту двох частинок металевго наповнювача дає змогу розрахувати

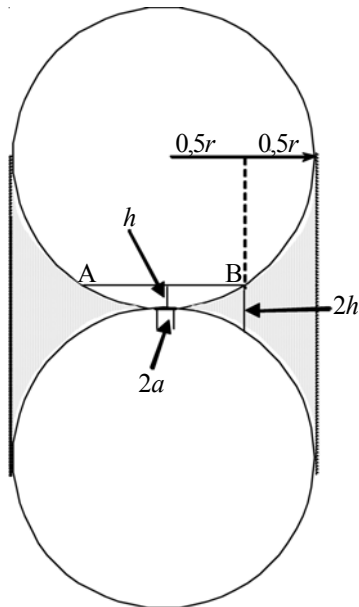


Рис. 8. Модельне зображення контакту двох частинок металевго наповнювача:  $r$  – радіус частинки;  $a$  – радіус контактної плями;  $h$  – висота хорди АВ;  $2h$  – відстань між частинками на половині радіуса  $0,5r$ . Заштрихована зона означає шар полімеру між частинками

міжфазний контактний опір у композитах силікон-Fe і ПЕНГ-Ni. Контактуючі частинки утворюють контактну пляму з радіусом ( $a$ ), що є зоною прямого контакту, розмір якої визначається внутрішнім тиском у композиті і величиною мікротвердості матеріалу частинок. Решта простору між частинками зайнята полімером. Розмір контактної плями незначний порівняно з діаметром частинки, але достатній для утворення електричного контакту і виникнення електричної провідності вздовж перколяційного кластера. В той же час, відсутність перколяційного порогу у випадку теплопровідності вказує на ефективне розсіювання фонових контактною плямою. Отже, перенос теплового потоку між двома контактуючими частинками переважно здійснюється за рахунок полімерного шару між частинками. Ця модель дає змогу оцінити ефективну товщину шару  $2h$  на половині радіуса частинки  $0,5r$  (рис. 8). Довжина хорди АВ дорівнює радіусу частинки  $r$ , тоді висота хорди буде:

$$h = r - \sqrt{r^2 - r^2/4} \quad (8)$$

і ефективна товщина шару полімеру між частинками на половині їх радіуса становитиме  $2h$ . Ця величина дорівнює 1,3 мкм для частинок Ni і 0,47 мкм для частинок Fe. Згідно з [55], міжфазний термічний опір  $R_K$  (так званий опір Капіці) дорівнює термічним втратам у полімерному шарі на міжфазній границі, віднесеним до товщини цього шару  $R_K = (1/\lambda) \cdot l$ . В нашому випадку термічні втрати є різницею між оберненими термічними провідностями дисперсної фази і блочного металу. Тоді міжфазний термічний опір дорівнює:

$$R_K = \left( \frac{1}{\lambda_f} - \frac{1}{\lambda_{Me}} \right) \cdot 2h \quad (9)$$

Розрахунок, згідно з рівнянням (9), дає значення  $R_K = 6,7 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт для композиту ПЕНГ-Ni і  $R_K = 3,3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт для композиту силікон-Fe. Ці величини добре узгоджуються з наведеними в [16, 48, 49, 53] даними для контактного термічного опору ВНТ-ВНТ  $R_K = 24,8 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт, для міжфазного термічного опору в композитах ВНТ-ПММА  $R_K = 1,0 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт, ВНТ-епоксид  $R_K = 4,3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт, ВНТ-полімерна матриця  $R_K = 8,3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт, в етилен-вінілацетаті, що містить графітові наночастинки,  $R_K = (15-30) \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт і в композиті поліанілін-Ag, де  $10^{-8} < R_K < 10^{-9}$  м<sup>2</sup>К/Вт. Отже, з цих даних слідує, що термічний транспорт у композитах з дисперсними наповнювачами обмежується високим міжфазним термічним опором частинка-частинка та частинка-матриця.

Оцінка контактного термічного опору для контактної плями і контакту частинок крізь шар полімеру між частинками демонструє незначну роль контактної плями в термічному транспорті. Згідно з [56], термічний контактний опір дорівнює:

$$R_{con} = \frac{R_K}{A}, \quad (10)$$



де:  $A$  – площа зони теплового потоку. Приймаючи, що радіус контактної плями ( $a$ ) дорівнює 10 % радіусу частинки ( $a = 0,1r$ ), отримаємо  $A_{Ni} = 0,785 \text{ мкм}^2$  і  $A_{Fe} = 0,071 \text{ мкм}^2$ . З використанням значень  $R_{\kappa}$ , отриманих з рівняння (9), розрахунок за формулою (10) дає значення термічного контактного опору  $R_{con} = 0,85 \cdot 10^5 \text{ К/Вт}$  для контактної плями нікелевих частинок і  $R_{con} = 4,65 \cdot 10^5 \text{ К/Вт}$  для контактної плями залізних частинок. Якщо брати площу між частинками, заповнену полімерним шаром ( $\pi D^2/4 - A$ ), замість площі контактної плями  $A$ , з рівняння (10) отримаємо  $R_{con} = 0,86 \cdot 10^3 \text{ К/Вт}$  для частинок нікелю і  $R_{con} = 4,7 \cdot 10^3 \text{ К/Вт}$  для частинок заліза, тобто термічний контактний опір контактної плями на два порядки більший, ніж опір, який спричиняє полімерний шар між частинками. Можливе відхилення реального діаметра контактної плями від прийнятого значення не внесе принципових змін у співвідношення між контактним термічним опором контактної плями і полімерного шару. Звідси слідує, що нехтуючий внесок, який дає контактна пляма в термічний транспорт, не може привести до перколяційного ефекту теплопровідності, коли виникає провідний кластер в об'ємі полімерної матриці і за рахунок прямих контактів частинок з'являється електрична перколяція.

Ці розрахунки також свідчать, що наповнювач з частинками меншого розміру менш ефективний для теплопереносу в полімерній матриці. Вищу теплопровідність у випадку використання частинок більшого розміру спостерігали експериментально в роботі [57] для системи поліетерімід/графітові нанопластики. Роль контактного і міжфазного термічного опору в теплопереносі у наповнених полімерних системах також детально розглянуто в роботі [46].

*Оцінка ефективності 1D структури наповнювача в термічному транспорті.*

Для того, щоб оцінити вплив формування витягнутої 1D структури з частинок наповнювача на величину теплопровідності композиту, доречно віднести значення теплопровідності композиту серії А  $\lambda_A$  до теплопровідності композиту серії Б  $\lambda_B$  за однієї і тієї ж концентрації наповнювача, тобто отримати коефіцієнт підвищення провідності за рахунок впорядкованого розподілу наповнювача:  $K = \lambda_A / \lambda_B$ . Розрахункові значення  $K$  були отримані як відношення величин, розрахованих за рівнянням (7), до величин, розрахованих за рівнянням (6), тобто як частка від ділення множин точок, які належать кривим 1, 4, 5 на множину точок прямої 3 з рис. 7. Значення  $K$  були розраховані для як експериментальних значень, так і теоретичних.

Залежність коефіцієнта  $K$  від концентрації наповнювача показана на рис. 9. Як видно з розрахункових кривих 1–3, найбільшої ефективності утворення витягнутої 1D структури наповнювача досягає в області середніх концентрацій 15–20 % об. наповнювача. При подальшому наповненні відбувається зменшення відстані між стренгами, побудованими з частинок наповнювача, що веде до утворення 3D провідних кластерів і трансформації 1D в 3D структуру, як це видно з рис. 2. Цей процес приводить до зниження величини коефіцієнта  $K$ . Для реальних систем перехід 1D в 3D структуру починається дещо раніше (за 10 % об. для композиту силікон-Fe і 15 % об. для ПЕНГ-Ni) і експериментальні значення коефіцієнта  $K$  (рис. 9, точки) не досягають максимальної теоретичної величини (криві 1). Експериментальні максимальні значення коефіцієнта підвищення провідності становлять 1,43 і 1,54 для Ni і Fe

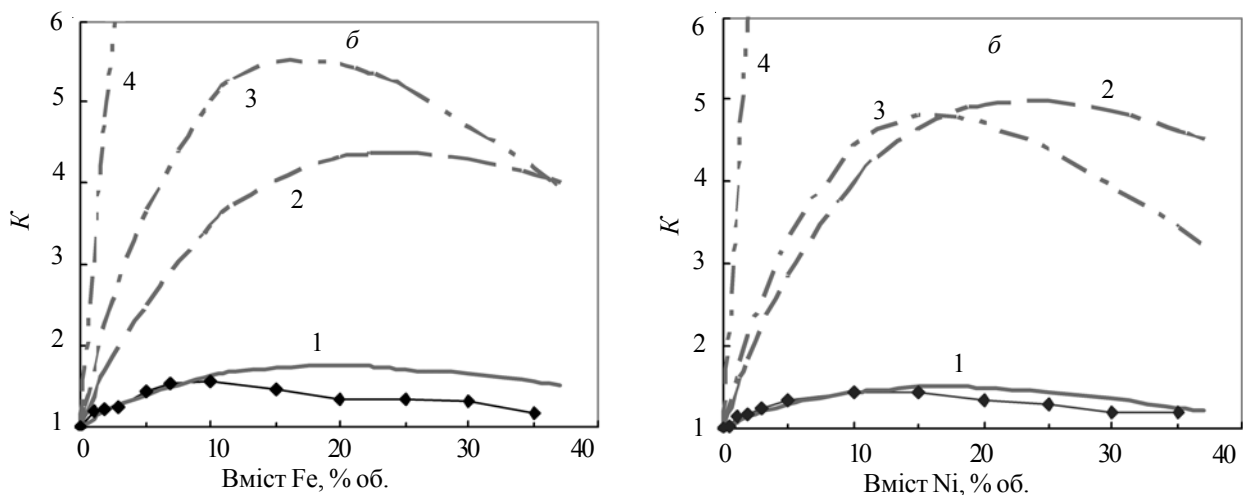


Рис. 9. Розрахунок коефіцієнта  $K$  з урахуванням впливу різних факторів на ефективність 1D структури наповнювача. Розрахункові величини (криві 1–4) отримані діленням значень, розрахованих за рівнянням (7) для 1D структури на значення, розраховані за рівнянням (6) для 3D структури, за наступних параметрів рівнянь: (1) –  $\lambda_2 = \lambda_p$ ,  $C = 0,350$  і  $0,243$  для силікон-Fe і ПЕНГ-Ni композитів відповідно; (2) –  $\lambda_2 = \lambda_p$ ,  $C = 1$  для обох систем; (3) –  $\lambda_2 = \lambda_{Fe}$ ,  $C = 0,350$  для композиту силікон-Fe і  $\lambda_2 = \lambda_{Ni}$ ,  $C = 0,243$  для композиту ПЕНГ-Ni; (4) –  $\lambda_2 = \lambda_{Fe}$ ,  $C = 1$  для композиту силікон-Fe і  $\lambda_2 = \lambda_{Ni}$ ,  $C = 1$  для композиту ПЕНГ-Ni. Точки – експериментальні значення коефіцієнта  $K$  для досліджуваних систем

наповнювачів, тоді як відповідні теоретичні значення дорівнюють 1,49 і 1,73.

*Оцінка факторів, що знижують ефективність впливу 1D структури наповнювача на теплопровідність.*

Попередній аналіз показав, що основними факторами, які впливають на величину теплопровідності орієнтованої 1D системи, є, по-перше, недосконала структура фази наповнювача, яка утворюється при обробці магнітним полем, що відображено наявністю коефіцієнта  $C$  у рівнянні (7) і, по-друге, набагато нижча теплопровідність дисперсної металеві фази ( $\lambda_f$ ) порівняно з теплопровідністю самого металу ( $\lambda_{Me}$ ). Величина  $\lambda_f$  враховує термічний опір і визначає реальну теплопровідність дисперсної провідної фази, тому для коректного розрахунку за моделями (4)–(7) необхідно брати параметр  $\lambda_2 = \lambda_f$ . Оцінка цих факторів при розрахунку коефіцієнта  $K$  подана на рис. 9.

Як зазначено вище, розрахункові максимальні значення коефіцієнта  $K$  досягають величини 1,73 і 1,49 для залізного і нікелевого наповнювачів відповідно. Але криві 2–4 (рис. 9) показують, що потенціал системи з орієнтованою 1D структурою наповнювача набагато вищий. Якщо сформувавши досконалу 1D структуру без бічних розгалужень і “мертвих” кінців (що відповідало б значенню коефіцієнта  $C=1$ ), то залежність від концентрації коефіцієнта  $K$  описується кривою 2 з максимумом за  $K=4,37$  для композиту силікон-Fe і  $K=4,98$  для ПЕНГ-Ni. Як видно, в такому випадку можна досягти істотного підвищення теплопровідності. Покращити 1D структуру, на наш погляд, можна використанням ферромагнітних частинок видовженої форми, які зменшили б бокові розгалуження. Також ймовірно, що варіація типу магнітного поля (змінне або імпульсне поле) і його інтенсивності може привести до зміни умов формування 1D структури.

Крива 3 рис. 9 описує випадок, коли негативний вплив термічного опору усунутий тим, що замість  $\lambda_f$  використано  $\lambda_{Me}$  у значенні  $\lambda_2$  в рівняннях (6) і (7), але вплив недосконалості 1D структури наповнювача залишений (тобто в рівнянні (7) коефіцієнт  $C$  наявний). Значення  $K$  дорівнюють при цьому 5,50 для композиту силікон-Fe і 4,81 для ПЕНГ-Ni, підвищення провідності на рівні попереднього випадку. Тобто можна сказати, що створення неідеальної 1D структури і наявність міжфазного термічного опору мають приблизно однаковий негативний вплив на досягнення максимальної теплопровідності в такій системі. Зменшення величини термічного опору можна досягти модифікуванням поверхні наповнювача з утворенням хімічних зв'язків з полімерною матрицею [46]. У роботі [58] істотне збільшення теплопровідності, величина якої досягла 3,1 Вт/(м·К), спостерігали при модифікації тетраетилортосиланом частинок нітриду бору (НБ), що вводили в модифіковану диметилсилоксаном епоксидну смолу. Така хімічна обробка наповнювача приводила до покращення міжфазної адгезії між частинками НБ і

Таблиця 3. Теоретичні максимальні значення коефіцієнта підвищення провідності  $K$  за різних значень параметрів рівнянь (6) і (7)

Номер кривої на рис. 9	Параметри рівнянь (6) і (7)	$K$	
		Силікон-Fe	ПЕНГ-Ni
1	$\lambda_2 = \lambda_f, C=0,350, C=0,243$	1,73	1,49
2	$\lambda_2 = \lambda_f, C=1$	4,37	4,98
3	$\lambda_2 = \lambda_{Me}, C=0,350, C=0,243$	5,50	4,81
4	$\lambda_2 = \lambda_{Me}, C=1$	15,2	18,80

полімерною матрицею і зниження термічного міжфазного опору. Теплопровідність композиту на основі епоксидної смоли і вуглецевих нанотрубок (з вмістом 5 % об.) збільшилася на 684 %, коли ВНТ були оброблені бензолтрикарбоксиліною кислотою (БТК) [48]. У цьому випадку утворюються ковалентні зв'язки ВНТ з епоксидною смолою крізь БТК, і остання забезпечує дифузійні шляхи для фонів між ВНТ і епоксидними ланцюгами.

Якщо ж прибрати вплив обох негативних факторів, то значення коефіцієнта  $K$  стають значно вищими і дорівнюють 15,2 і 18,8 для композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni (всі значення  $K$  наведені в табл. 3), на рис. 9 цьому випадку відповідає крива 4. Це є теоретичний ліміт для підвищення теплопровідності композиту шляхом організації 1D структури ферромагнітного наповнювача в полімерній матриці з ідеальною структурою орієнтованої дисперсної фази і за відсутності термічних міжфазних опорів.

*Порівняння термічної і електричної провідності.*

Порівняння концентраційних залежностей електро- і теплопровідності показує головну відмінність їхньої поведінки. Характерною рисою концентраційної залежності теплопровідності є відсутність перколяційного порогу на протипагу електропровідності. Автори [55] наголошують, що ключовим фактором, який визначає різницю в поведінці електричної і термічної провідності, є відношення термічної або електричної провідностей обох фаз (фаза 1/фаза 2), які складають полімерний композит. Для електричного транспорту відношення провідностей фази наповнювача до фази полімеру ( $\sigma_f/\sigma_p$ ) становить близько  $10^{12}$ – $10^{18}$  і така велика величина приводить до того, що перенос заряду іде виключно через фазу наповнювача, внеском полімерної фази можна нехтувати. Для випадку термічної провідності відношення  $\lambda_f/\lambda_p$  має величину близько  $10^2$ – $10^4$  і тепловий потік охоплює обидві фази. Подібні дані були також отримані в роботі [59], де поява перколяційного порогу передбачалась тільки у випадку, коли відношення провідностей фаз перевищує  $10^5$ . У нашому випадку в композитах силікон-Fe відношення  $\lambda_{Fe}/\lambda_p = 220$  і  $\sigma_{Fe}/\sigma_p \sim 10^{19}$ , а для композитів ПЕНГ-Ni ці відношення

становлять  $\lambda_{Ni}/\lambda_p = 282$  і  $\sigma_{Ni}/\sigma_p = \sim 10^{20}$ . Згідно з цією концепцією, очевидна відсутність перколяційного порогу для термічної провідності і його наявність для випадку електропровідності.

З формальної точки зору, правило сумішей (4) та рівняння Ліхтенекера (6), які описують теплопровідність композитів з 1D і 3D структурою, включають два члени, які стосуються термічної провідності наповнювача і провідності полімерної матриці. Роль термічної провідності крізь полімер у такій двофазній системі обговорювали вище. В той же час перколяційне рівняння (2) включає електропровідність тільки фази наповнювача, нехтуючи провідністю полімерної матриці. Перколяційна теорія припускає існування двох фаз, провідної і непровідної, при цьому електропровідність забезпечується тільки провідною фазою, яка утворює нескінченний провідний кластер у точці перколяції, непровідна фаза забезпечує статистичний розподіл елементів провідної фази. Отже, коли утворюються прямі контакти між провідними частинками в нескінченному кластері, контактні плями між частинками відіграють вирішальну роль у переносі електричного заряду від частинки до частинки.

Перебіг електричного струму крізь контакти в системі частинка–частинка розглянуто в [60–63]. Лінії струму стягуються до контактної плями, внаслідок чого утворюється перехідний опір стягування, обернено пропорційний розміру контактної плями [60]:

$$R_c = \frac{\rho}{2a}, \quad (11)$$

де:  $\rho$  – питомий опір матеріалу металевих частинок. Оскільки на поверхні частинок існує оксидна плівка, то за рахунок цього утворюється додатковий опір [61]:

$$R_{ni} = \frac{\rho_{ni}b}{A}, \quad (12)$$

де:  $\rho_{ni}$  – питомий опір оксидної плівки;  $b$  – її товщина. Загальний контактний опір є сумою цих двох опорів,  $R_k = R_n + R_{ni}$ . У [60] радіус контактної плями ( $a$ ) оцінюється в 0,1 мкм, а в [62] для TiB частинок в 75 нм. Це близько до зробленої вище оцінки  $a=0,1r$ , що становить 0,5 мкм для Ni і 0,15 мкм для Fe частинок. Згідно з [60], електричний опір контакту залежить також від твердості матеріалу частинок ( $H$ ) і величини стискаючого зусилля між частинками ( $P$ ):

$$R_k = \rho \sqrt{\frac{H}{P}}. \quad (13)$$

Для випадку теплопровідності, як було показано вище, контактні плями не дають істотного внеску в перенос фононів. Тобто, нескінченний кластер частинок наповнювача може утворюватися, але це не впливає на рівень теплопровідності. Отже, різний механізм переносу електричного заряду і фононів крізь двофазну систему зумовлює відмінності в їх поведінці. Мабуть єдиною роботою, де спостерігали виражений

перколяційний перехід для термічної провідності, є [64], в якій досліджено теплопровідність системи AlN-кераміка/полістирольний полімер, що існувала у вигляді взаємопроникних сіток. Висока теплопровідність виникала стрибком за вмісту 55 % об. AlN і досягала 200–230 Вт/(м·К), коли відбувалася інверсія фаз у цій системі, і AlN-кераміка утворювала неперервну фазу, в порах якої розміщувався полімер.

Наслідком різного впливу контактних плям між частинками в електричному і термічному транспорті є той факт, що теплопровідності композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni близькі, величини  $\lambda_p$ , що відображають максимальну теплопровідність композитів, розрізняються тільки в півтора рази (табл. 2). В той же час значення максимальної електропровідності ( $\sigma_f$ ) для композиту ПЕНГ-Ni на 5 порядків вище, ніж для композиту силікон-Fe (табл. 1), де величина контактної плями менша.

#### Висновки.

1. Формування 1D структури металевого наповнювача в полімерній матриці приводить до виникнення електропровідності за низького значення перколяційного порогу  $\varphi_c=4,8$  % об. для композиції силікон-Fe і  $\varphi_c=4,2$  % об. для композиції ПЕНГ-Ni порівняно з  $\varphi_c=25$  % об. у випадку 3D статистичного розподілу наповнювача в композиції. Сформована 1D структура характеризується значенням критичного експонента  $t=1,1$ , тоді як для 3D структури в композиції ПЕНГ-Ni  $t=2,3$  (за теоретичних значень  $t=1$  для 1D випадку і  $t=2$  для 3D структури).

2. Концентраційна залежність теплопровідності з 1D структурою провідного наповнювача характеризується відсутністю перколяційного порогу і складається з двох ділянок. На першій, в діапазоні 0–15 % об., експериментальні значення теплопровідності підкоряються моделі найбільшої провідності (паралельна модель). При подальшому наповненні 1D структура трансформується у 3D і в діапазоні 20–35 % об. концентраційна залежність описується моделлю Ліхтенекера. Статистична 3D структура наповнювача описується рівнянням Ліхтенекера в усьому діапазоні концентрацій.

3. Показана значна роль контактної і міжфазного опору в термічній провідності. Високий термічний опір на межі поділу металевих частинок–полімерна матриця і частинка–частинка обмежує термічний транспорт вздовж перколяційного кластера металевого наповнювача. Розрахунок міжфазного термічного контактного опору дає значення  $R_k = 6,7 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт для композиту ПЕНГ-Ni і  $R_k = 3,3 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт для композиту силікон-Fe, що добре узгоджується з літературними даними для різних наповнених систем, де  $R_k$  перебуває в межах  $(15-30) \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>К/Вт. З цих даних слідує, що величина теплопровідності в композитах з дисперсними наповнювачами обмежується високим міжфазним термічним опором частинка–частинка та частинка–матриця.

4. Аналіз механізму переносу теплового потоку або

електричного струму крізь прямі контакти частинка–частинка показує, що контактна пляма не дає істотного внеску в теплоперенос, внаслідок чого утворення провідного кластера з частинок наповнювача не впливає на величину теплопровідності. У випадку електричної провідності вона відіграє вирішальну роль в утворенні провідного кластера і в перебігу електричного струму крізь металевий наповнювач. Величина електричної провідності залежить від розміру контактної плями, твердості матеріалу частинок, внутрішніх стискаючих зусиль і наявності оксидної плівки на поверхні частинок, які підвищують електричний опір контактної плями.

5. Ефективність 1D структури наповнювача в термічному транспорті запропоновано оцінювати через коефіцієнт підвищення провідності за рахунок впорядкованого розподілу наповнювача  $K = \lambda_A / \lambda_B$ , який являє собою відношення теплопровідностей композитів серії А  $\lambda_A$  (з 1D структурою) до теплопровідності композитів серії Б  $\lambda_B$  (з 3D структурою) за однієї і тієї ж концентрації наповнювача. Експериментальні значення  $K$

досягають величини 1,43 і 1,54 для Ni і Fe наповнювачів відповідно. Показано, що ефективність утворення 1D структури в підвищенні теплопровідності знижується через дію двох факторів. По-перше, це недосконалість 1D структури фази наповнювача з наявністю бокових відгалужень і “мертвих” кінців, по-друге, це набагато нижча теплопровідність дисперсної металеві фази ( $\lambda_p$ ) порівняно з теплопровідністю самого металу ( $\lambda_{Me}$ ) внаслідок наявності високого термічного контактного і міжфазного опору. При досконалій 1D структурі наповнювача без бокових розгалужень розрахункове значення  $K$  дорівнює 4,37 і 4,98 для силікон-Fe і ПЕНГ-Ni композитів відповідно. Розрахунок коефіцієнтів  $K$  для ідеального випадку, коли всі частинки наповнювача утворюють досконалу витягнуту 1D структуру і додатково відсутній термічний опір, дає значення  $K = 15,2$  та 18,8 для композитів силікон-Fe і ПЕНГ-Ni відповідно, які є теоретичним лімітом підвищення рівня теплопровідності.

## Література

1. Metal, ceramic and polymeric composites for various uses. Ed.: J. Cuppoletti. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – ISBN 978-953-307-353-8.
2. Advances in nanocomposites – synthesis, characterization and industrial applications. Ed.: B.S.R. Reddy. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – ISBN 978-953-307-165-7.
3. Leblanc J.L. Filled polymers. Science and industrial applications. – Boca Raton, New York: CRC Press – Taylor & Francis Group., 2010. – ISBN 978-1-4398-0042-3.
4. Conductive polymers and plastics in industrial applications. Ed.: L. Rupprecht. – New York: Plastics Design Library, 1999. – ISBN 1-884207-77-4.
5. Particulate-filled polymer composites. Ed.: R.N. Rother. – Shawbury, UK: Rapra Technology, 2003. – ISBN 1-85957-382-7.
6. Functional fillers for plastics. Ed.: M. Xanthos. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2005. – ISBN 978-3-527-31054-8.
7. Metal-filled polymers. Properties and applications. Ed.: S.K. Bhattacharya. – New York: Marcel Dekker Inc., 1986. – ISBN 0-8247-7555-4.
8. Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // Europ. Polym. J. - 2002. - **38**. - P. 1887-1897.
9. Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron // Polym. Eng. Sci. - 2002. - **42**, No 1. - P. 90-100.
10. Xue Q. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal-polymer composites // Europ. Polym. J. – 2004. - **40**. - P. 323-327.
11. Boudenne A., Ibos L., Fois M., Gehin E., Majeste J-C. Thermophysical properties of PP/aluminum composites // J. Polym. Sci. – Polym. Phys. - 2004. - **42**, No 4. - P.722-732.
12. Weidenfeller B., Hofer M., Schilling F.R. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene // Composites. Part A. - 2004, **35**. - P. 423-429.
13. Boudenne A., Ibos L., Fois M., Majeste J-C., Gehin E. Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles // Composites. Part A. – 2005. - **36**. - P. 1545-1554.
14. Krupa I., Cecen V., Boudenne A., Prokeľ J., Novak I. The mechanical and adhesive properties of electrically and thermally conductive polymeric composites based on high density polyethylene filled with nickel powder // Materials and Design. – 2013. - **51**. - P. 620–628.
15. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Левченко В.В., Черваков О.В., Матковська О.К., Сverdlikovska O.C. Електроактивні полімерні матеріали. – Київ: Альфа-реклама, 2013, 402 с. – ISBN 978-966-2477-94-8.
16. Roussel F., King R.C.Y., Kuriakose M., Depriester M., Hadj-Sahraoui A., Gors C., Addad A., Brun J-F. Electrical and thermal transport properties of polyaniline/silver composites and their use as thermoelectric materials // Synthetic Metals. – 2015. - **199**. - P. 196-204.
17. Jouni M., Boudenne A., Boiteux G., Massardier V., Garnie B., Serghei A. Electrical and thermal properties of polyethylene/silver nanoparticle composites // Polym. Compos. - 2013. - **34**. - P. 778–786.
18. Goh P.S., Ismail A.F., Ng B.C. Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: contemporary approaches and future advances // Composites (JCOMA).

- Part A. – 2014. - **56**. – P. 103-126.
19. *Filipcsei G., Csetneki I., Szilagyi A., Zrinyi M.* Magnetic field-responsive smart polymer composites // *Adv. Polym. Sci.* - 2007. - **206**. – P. 137–189.
  20. *Camponeschi E., Vance R., Al-Haik M., Garmestani H., Tannenbaum R.* Properties of carbon nanotube–polymer composites aligned in a magnetic field // *Carbon*. - 2007. - **45**. - P. 2037–2046.
  21. *Kaleta J., Lewandowski D., Mech R., Zaja P.* Smart magnetic composites.- Chapter 24. // In book: *Metal, ceramic and polymeric composites for various uses*. Ed.: *J. Cuppoletti*.- Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – ISBN 978-953-307-353-8.
  22. *Varga Z., Filipcsei G., Zrinyi M.* Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus // *Polymer*. – 2006. - **47**. - P. 227–233.
  23. *Fischer J.E., Zhou W., Vavro J., Llaguno M.C., Guthy C., Haggemueller R.* Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: preferred orientation and anisotropic transport properties // *J. Appl. Phys.* - 2003. - **93**, No 4. - P. 2157-2163.
  24. *Leng J.S., Huang W.M., Lan X., Liu Y.J., Du S.Y.* Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - **92**. - P. 204101-3.
  25. *Han B., Ma F., Feng T., Jiang H., Wang Y.* Effect of magnetic field treatment on properties of thermosetting polymers and their composites // *Proceed. 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Properties and applications of dielectric materials - 2009*, Harbin, China.
  26. *Kim I.T., Tannenbaum A., Tannenbaum R.* Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices // *Carbon*. – 2011. - **49**. - P. 54–61.
  27. *Boudenne A., Mamunya Ye., Levchenko V., Garnier B., Lebedev E.* Improvement of thermal and electrical properties of silicone-Ni composites using magnetic field // *Europ. Polym. J.* - 2015. - **63**. - P. 11–19.
  28. *Abdalla M., Dean D., Theodore M., Fielding J., Nyairo E., Price G.* Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposites: Morphology, thermal, and mechanical properties // *Polymer*. – 2010. - **51**. - P. 1614–1620.
  29. *Hu T., Xie H., Chen L., Zhong G., Zhang H.* Preparation and orientation behavior of multi-walled carbon nanotubes grafted with a side-chain azobenzene liquid crystalline polymer // *Polym. Int.* - 2011. - **60**. - P. 93–101.
  30. *Ma C., Zhang W., Zhu Y., Ji L., Zhang R., Koratkar N., Liang J.* Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electric field // *Carbon*. - 2008. - **46**. - P. 706-720.
  31. *Schwarz M-K., Bauhofer W., Schulte K.* Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins // *Polymer*. – 2002. - **43**, No 10. - P. 3079–3082.
  32. *Park C., Wilkinson J., Banda S., Ounaies Z., Wise K.E., Sauti G., Lillehei P.T., Harrison J.S.* Aligned singlewall carbon nanotube polymer composites using an electric field // *J. Polym. Sci. Part B*. - 2006. - **44**, No 12. - P. 1751–1762.
  33. *Kai Yu., Zhang Z., Liu Y., Leng J.* Carbon nanotube chains in a shape memory polymer/carbon black composite: to significantly reduce the electrical resistivity // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - **98**. - P. 074102(1-3).
  34. *Chen Y.M., Ting J.M.* Ultra high thermal conductivity polymer composites // *Carbon*. – 2002. - **40**, No 3. - P. 359–362.
  35. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to percolation theory. – London: Taylor&Francis Ltd., 1992.
  36. *Grimaldi C., Balberg I.* Tunneling and nonuniversality in continuum percolation systems // *Phys. Rev. Lett.* - 2006. - **96**, No 6. - P. 066602(1-4).
  37. *Thomsen C.* Critical exponents and percolation thresholds in two-dimensional systems with a finite interplane coupling // *Phys. Rev.* - 2002. - **65**. - P. 065104(1-4).
  38. *Mamunya Ye.P., Zois H., Apekis L., Lebedev E.V.* Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites // *Powder Technology*. – 2004. - **140**. - P. 49-55.
  39. *Diaz-Bleis D., Vales-Pinzyn C., Freile-Pelegrin Y., Alvarado-Gil J.J.* Thermal characterization of magnetically aligned carbonyl iron/agar composites // *Carbohydr. Polym.* - 2014. - **99**. - P. 84- 90.
  40. *Huang H., Liu C., Wu Y., Fan S.* Aligned carbon nanotube composite films for thermal management // *Advanced Materials*. – 2005. - **17**. - P. 1652-1656.
  41. *Datsyuk V., Trotsenko S., Reich S.* Carbon-nanotube–polymer nanofibers with high thermal conductivity // *Carbon*. – 2013. - **52**. - P. 605–608.
  42. *Carson J.K., Lovatt S.J., Tanner D.J., Cleland A.C.* Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods // *J. Food Eng.* - 2006. - **75**. - P. 297–307.
  43. *Pal R.* On the Lewis-Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites // *Composites: Part A: Appl. Sci. & Manufact.* - 2008. - **39**. - P. 718-726.
  44. *Chikhi M., Agoudjil B., Haddadi M., Boudenne A.* Numerical modelling of the effective thermal conductivity of heterogeneous materials // *J. Thermopl. Comp. Mater.* - 2013. - **26**, No 3. - P. 336-345.
  45. *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**, No 9. - P. 615–625.
  46. *Han Z., Fina A.* Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review // *Progress in Polym. Sci.* – 2010. - **36**, No 7. - P. 914-944.
  47. *Sebastian M.T., Jantunen H.* Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: a review // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* - 2010. - **7**, No 4. - P. 415–434.
  48. *Nejad S.J.* A review on modeling of the thermal conductivity of polymeric nanocomposites // *e-Polymers*.

–2012.– No. 025.– P. ???

49. *Duong H.M., Yamamoto N., Papavassiliou D.V., Maruyama S., Wardle B.L.* Inter-carbon nanotube contact in thermal transport of controlled-morphology polymer nanocomposites // *Nanotechnology*. – 2009.- **20**, No 15.- P. 5702.

50. *Huxtable S.T., Cahill D.G., Shenogin S., Xue L., Ozisik R., Barone P., Usrey M., Strano M.S., Siddons G., Shim M., Keblinski P.* Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions // *Nature Materials*. – 2003.- **2**, No 11.- P. 731-734.

51. *Hida S., Hori T., Shiga T., Elliott J., Shiomi J.* Thermal resistance and phonon scattering at the interface between carbon nanotube and amorphous polyethylene // *Int. J. Heat & Mass Transfer*. – 2013.- **67**.- P. 1024–1029.

52. *Garnier B., Dupuis T., Gilles J., Bardon J.P., Danes F.* Thermal contact resistance between matrix and particle in composite materials measured by a thermal microscopic method using a semi-intrinsic thermocouple // *Proc. 12 th Int. Heat Transfer Conf.- Grenoble, France, 2002*.- P. 9-14, Paris: Elsevier, 2002.

53. *Nan C-W., Liu G., Lin Y., Li M.* Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites // *Appl. Phys. Lett.*- 2004.- **85**, No 16.- P. 3549-3551.

54. *Droval G., Feller J.-F., Salagnac P., Glouannec P.* Thermal conductivity enhancement of electrically insulating syndiotactic poly(styrene) matrix for diphasic conductive polymer composites // *Polym. Adv. Technol.*- 2006.- **17**.- P. 732–745.

55. *Shenogina N., Shenogin S., Xue L., Keblinski P.* On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites // *Appl. Phys. Lett.*- 2005.- **87**.- P. 133106.

56. *Cheng Z., Liu L., Lu M., Wang X.* Temperature dependence of electrical and thermal conduction in single silver nanowire // *Scientific Reports*. – 2015.- **5**.- P. 10718, DOI: 10.1038/srep10718.

57. *Wu H., Drzal L.T.* High thermally conductive graphite nanoplatelet/polyetherimide composite by precoating: effect of percolation and particle size // *Polym. Compos.*- 2013.- **34**.- P. 2148-2153.

58. *Ahn K., Kim K., Kim J.* Fabrication of surface-treated BN/ETDS composites for enhanced thermal and mechanical properties // *Ceramics International*. – 2015.- **41**, No 8.- P. 9488–9495.

59. *Mamunya E.P.* Electrical and thermal conductivity of metal-filled composites // *Functional Materials*. – 1998. - **5**, No 3.- P. 410-412.

60. *Хольм П.* Электрические контакты. – М: Изд-во иностр. л-ры, 1961. – 464 с.

61. *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции. – М: Химия, 1984. – 240 с.

62. *Strumpler R., Glatz-Reichenbach J.* Conducting polymer composites // *J. Electroceramics*. - 1999. - **3**, No 4. - P. 329-346.

63. *Nicolics J., Mьndlein M.* Electrically conductive adhesives // In book: Eds.: *Suhir E., Lee Y.C., Wong C.P.* Micro- and Opto- Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging.- Berlin: Springer, 2007. – v.2., Chapter 21. – P. 571-610. – ISBN 978-0-387-27974-9.

64. *Pezzotti G., Kamada I., Miki S.* Thermal conductivity of AlN/polystyrene interpenetrating networks // *J. Europ. Ceram. Soc.*- 2000.- **20**.- P. 1197-1203.

*Надійшла до редакції 16 листопада 2015 р.*

## Теплопроводность и электропроводность полимер-металлических композитов с 1D структурой наполнителя, сформированных в магнитном поле

*Е.П. Мамуня, В.В. Левченко, И.Н. Паращенко, Е.В. Лебедев*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Исследованы электрические и термические свойства металлонаполненных композитов со статистической трехмерной (3D) и ориентированной одномерной (1D) структурой наполнителя, которая формировалась в магнитном поле. Композиты готовились на основе терморезактивной смолы (силикона) и термопластичного полимера ПЭНП с содержанием металлических наполнителей Fe и Ni с размером частиц 3 и 10 мкм соответственно. Обнаружено существенное повышение уровня электропроводности и уменьшение величины перколяционного порога с 25 до 4 % об., а также рост уровня теплопроводности в 1,5 раза в композитах силикон-Fe и ПЭНП-Ni при формировании 1D структуры наполнителя. Также в работе подробно проанализированы и количественно оценены факторы, которые ограничивают достижение сверхвысоких (приближающихся к характеристикам металла) значений тепло- и электропроводности в случае формирования проводящей 1D структуры. Высокое термическое сопротивление на границе раздела металлическая частица-полимерная матрица и частица-частица лимитирует термический транспорт вдоль перколяционного кластера металлического наполнителя, проведены расчеты межфазного термического контактного сопротивления. Анализ механизма переноса теплового потока или электрического тока через прямые контакты частица-частица и соответствующие расчеты показывают, что контактное пятно не дает существенного вклада в теплоперенос, вследствие чего образование проводящего кластера из частиц наполнителя не влияет на величину теплопроводности. В случае же электрической проводимости контактные пятна играют решающую роль в образовании проводящего кластера и в протекании электрического тока через металлический наполнитель.*

**Ключевые слова:** полимерная композиция одномерная структура, магнитное поле, теплопроводность, электропроводность, перколяционный порог, контактное термическое сопротивление.

## Thermal and electrical conductivity of the polymer-metal composites with 1D structure of filler formed in a magnetic field

*Ye.P Mamunya V.V. Levchenko, I.M. Parashchenko, E.V. Lebedev*

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The electrical and thermal properties of the metal-filled composites with a statistical three-dimensional 3D and an oriented one-dimensional 1D structure of the filler, which is formed in a magnetic field, have been studied. Composites based on thermosetting resin (silicone) and the thermoplastic polymer LDPE comprising metal fillers Fe and Ni with a particle size of 3 and 10 microns, respectively, were prepared. A significant increase in electrical conductivity and reduced percolation threshold from 25 to 4 % vol., as well as 1.5 times increase in thermal conductivity in the composites silicone-Fe and LDPE-Ni with 1D structure of the filler were revealed. Also, there were analyzed in details and quantitatively estimated the factors which restrict the achievement of ultrahigh (approaching the characteristics of metal) thermal and electrical conductivity values in the case of forming a conductive 1D structure. High thermal resistance at the interface between the metal particle-polymer matrix and particle-particle limits the thermal transport along the percolation cluster of the metal filler. The calculations of the interfacial thermal contact resistance were fulfilled. Analysis of the mechanism of heat transfer or flow of electric current through the direct contacts particle-particle and the corresponding calculations show that the contact spot does not make a significant contribution to heat transfer, resulting in the formation of a cluster of conductive filler particles and does not affect the thermal conductivity. In the case of electrical conductivity the contact spots play a crucial role in formation of the conductive cluster and an electric current flow through the metal filler.*

**Key words:** polymer composite, one-dimensional structure, magnetic field, thermal conductivity, electrical conductivity, percolation threshold, contact thermal resistance.