

О. П. Чигвинцева¹, Е. В. Клименко¹, К. Е. Варлан²

¹Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет

²Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПЕНТАПЛАСТА

Изучено влияние содержания органического волокна Лола на основные теплофизические характеристики простого полиэфира пентапласт. Согласно данным рентгеноструктурного анализа и физико-механических исследований установлено, что армирование пентапласта волокнистым наполнителем приводит к развитию в структуре органопластиков процессов разрыхления. Обнаружено, что использование волокна Лола в качестве армирующего наполнителя пентапласта существенно повышает его теплопроводность, что позволяет прогнозировать расширение областей применения разработанных органопластиков.

Ключевые слова: пентапласт, органическое волокно, теплофизические свойства, органопластики.

Рис. 3. Форм. 1. Табл. 3 Лит. 15.

O. P. Chigvintseva, Ye. V. Klimenko, K. E. Varlan RESEARCH OF THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF ORGANOPLASTICS, BASED ON PENTAPLAST

Influence of organic fiber Lola content on the main thermophysical characteristics of pentaplast polyether was studied. According to the data of X-ray diffraction analysis, physical and mechanical researches, it was established that reinforcing of pentaplast by fibrous filler leads to developing of fracturing processes in the organoplastics' structure. It was found that using Lola fiber as reinforcing filler of pentaplast enhances a lot its heat conduction. It lets predict the extension of the application areas of developed organoplastics.

Key words: pentaplast, organic fiber, thermo-physical properties, organoplastics.

Среди полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения особое место занимают органопластики. Их практическое значение постоянно возрастает, что обусловлено наличием у материалов на их основе комплекса эксплуатационных характеристик, не имеющего аналогов среди других групп материалов [1].

Одной из важных областей применения ПКМ, в том числе органопластиков, является машиностроение. Подавляющее большинство деталей узлов машин и механизмов из полимерных композитов работают в нестационарных тепловых полях. При эксплуатации в условиях высоких нагрузок и скоростей скольжения в узлах трения имеет место значительное тепловыделение, что приводит к резкому росту коэффициента трения и изнашивания материалов. Особенно это касается деталей из полимерных композитов. Из-за малой теплопроводности их поверхности быстро нагревается, что приводит к выведению из строя деталей. Поэтому удельная теплоёмкость, коэффициенты тепло- и температуропроводности полимерных материалов во многом определяют режимы их эксплуатации, особенно в случае применения их в качестве деталей узлов трения машин и механизмов. Следовательно, практическая ценность полимерных композиционных материалов существенно зависит от их теплофизических характеристик, а изучение закономерностей изменения и регулирования теплофизических свойств является весьма актуальной задачей.

В последнее время, в качестве полимерной матрицы для ПКМ с улучшенным комплексом свойств всё чаще привлекает внимание исследователей и разработчиков простой полиэфир поли-[3,3-(бис-хлорметил)оксетан] – пентапласт (**I**). Этот полимер сочетает в себе механическую прочность с повышенными тепло- и химической стойкостью, отличается положительными технологическими характеристиками: низкой вязкостью расплава, незначительной усадкой при переходе из вязкотекучего в стеклообразное состояние, низкими значениями остаточных напряжений, формоустойчивостью и стабильностью геометрических размеров изделий. Отмеченные свойства пентапласта позволяют применять его в химической, электротехнической, машиностроительной промышленности, как коррозионно-стойкий, теплостойкий и электроизоляционный материал [2-3].

(I)

Вместе с тем, пентапласт нельзя отнести к материалам с высокой термо-, теплостойкостью и термостабильностью в сравнении со многими известными ароматическими и гетероциклическими полимерами. Данное обстоятельство ограничивает его применение в качестве материала для металлополимерных пар трения, эксплуатируемых в условиях высоких нагрузок, скоростей скольжения и температур при трении без смазки или ограниченной смазки [4]. Кроме того, под воздействием повышенных температур, кислорода воздуха и света пентапласт может претерпевать глубокие изменения, приводящие к ухудшению физико-химических свойств [5].

Целью данного исследования был поиск способа устранения вышеуказанных недостатков, а также расширения областей возможного использования материалов на основе пентапласта. Ранее было показано [6], что наполнение пентапласта арамидным волокном типа Терлон способствует улучшению теплофизических характеристик материала. Однако теплопроводность при этом увеличивается незначительно, а при степени наполнения выше 15 % снижается. В сочетании с резким возрастанием температурной зависимости теплоёмкости это сопровождается снижением температуропроводности. Но, с учётом общего положительного влияния наполнения высокомолекулярным органическим волокном на теплофизические характеристики пентапласта, для улучшения указанных свойств в данной работе был реализован особенный подход к выбору армирующего наполнителя. В качестве последнего предложено комбинированное волокно марки Лола, представляющее собой сочетание жесткоцепного полибисбензимидазофенантролинового (II) и политетрафторэтиленового волокон [7-8].

(II)

Использование в качестве армирующего наполнителя волокна Лола может расширить области применения пентапласта благодаря особым свойствам этого волокна. Данное органическое волокно относится к числу наиболее теплостойких волокон, обладает высокой термо- и химической стойкостью, исключительной огнестойкостью. По данным динамического термогравиметрического анализа, на воздухе при скорости нагрева 9°C/мин начало потери массы волокна Лола наблюдается при 550°C, а при температуре 600°C составляет всего 8 %. После экспозиции на воздухе при 300-350°C в течение 100 и 1000 ч волокно Лола сохраняет 35-50 и 45-50 % первоначальной прочности. Кроме того, это волокно устойчиво к воздействию разбавленных и концентрированных кислот, щелочей, а также органических растворителей [9-10].

Образцы пентапласта, армированного волокном Лола в количестве 5-25 мас. %, получали сухим смешением порошкообразного связующего с армирующим наполнителем во вращающемся электромагнитном поле и последующей переработкой методом компрессионного прессования. Теплофизические свойства органопластиков изучались согласно существующим ГОСТам для пластмасс. Определение удельной теплоёмкости (C_p) и коэффициента теплопроводности (λ) полимерных композитов производили на измерителях ИТ-С-400 и ИТ- λ -400 согласно ГОСТ 23630.1-79 и 25630.2-79. Коэффициент температуропроводности рассчитывали по формуле (1):

$$a = \lambda / (C_p \cdot \rho), \quad (1)$$

где a – температуропроводность, м²/с; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К); C_p – удельная теплоёмкость, кДж/кг · К; ρ – плотность образца, кг/м³.

Рентгеноструктурный анализ показал, что на дифрактограммах пентапласта и органопластика на его основе, армированного 25 мас. % Лола, проявляются характерные рефлексы в области углов рассеивания 21 и 14°, отвечающие α - и β -формам кристаллитов полимерной матрицы, относящейся к числу частично кристаллических полимеров [3]. Сравнительный анализ

дифракционных кривых пентапласта и органоластика указывает на заметное снижение интенсивности и площади пиков при армировании (рис. 1).

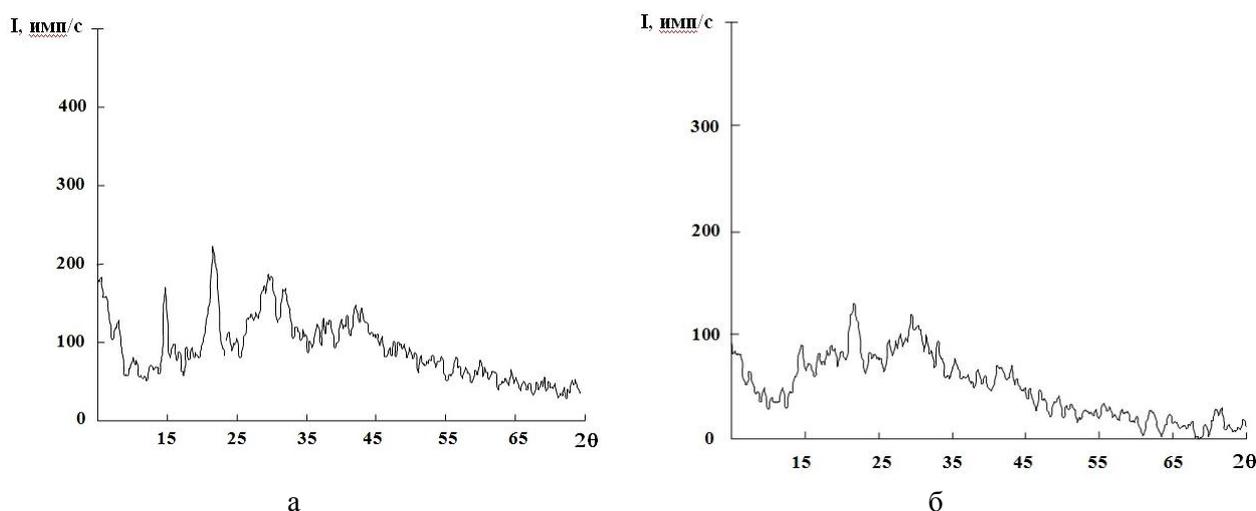


Рис. 1. Дифракционные кривые пентапласта (а) и органоластика на его основе, армированного 25 мас. % Лола (б)

Расчёт по формуле Селякова-Шеррера [11] показал, что размеры кристаллитов кристаллической фазы полимерной матрицы уменьшаются с увеличением степени наполнения волокном Лола (табл. 1).

Таблица 1. Значения полуширины линии β и размеров кристаллитов L органоластиков на основе пентапласта

Показатель	Содержание волокна Лола, мас. %		
	–	15	25
β	0,88	0,98	1,01
$L, \text{Å}$	204	187	178

Данное обстоятельство указывает на то, что в исследуемом материале имеет место эффект упрочнения, который, как известно [12], определяется смачиванием и последующей адгезией связующего к наполнителю. При этом формируется протяжённый межфазный слой с повышенной упорядоченностью и ограниченным конформационным набором макромолекул. Это, в свою очередь, приводит к ускорению зародышеобразования и росту кристаллической фазы, а следовательно, к снижению размеров кристаллитов. Физико-механические испытания показали почти двукратное возрастание прочности при сжатии органоластика по сравнению с ненаполненным пентапластом (при содержании Лола 15 % – $\sigma_{сж} = 105$ МПа при $\epsilon_{\text{макс}} = 6,3$ %).

Определение плотности исследуемых органоластиков дало более низкие значения по сравнению с расчётной аддитивной плотностью (табл. 2).

Таблица 2. Плотность органоластиков на основе пентапласта

Содержание волокна Лола, мас. %	Плотность, г/см ³	
	экспериментальная	аддитивная
5	1,43	1,45
15	1,42	1,44
25	1,40	1,43

По-видимому, данное обстоятельство связано с тем, что комбинация в наполнителе полимерных волокон с существенно отличающимися значениями критических поверхностных натяжений оказывает влияние на формирование межфазного слоя.

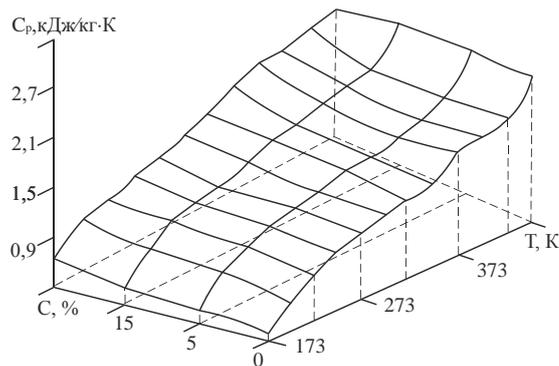


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости органопластиков на основе пентапласта от содержания волокна Лола

В этом случае он имеет мозаичную структуру, представляющую собой сплошную сетку из затруднённых надмолекулярных структур с ограниченной сегментальной подвижностью, в ячейках которой полимерная матрица имеет более рыхлую морфологию. При этом, с увеличением степени армирования доля разрыхлённых зон в межфазном слое увеличивается.

Исследование теплофизических свойств показало, что в интервале температур 173-448 К удельная теплоёмкость полимерного связующего увеличивается почти в 7 раз, в то время как для органопластиков наблюдается 4,5-кратное возрастание (рис. 2), что, тем не менее, значительно превышает рост в том же температурном интервале теплоёмкости пентапласта, армированного волокном Терлон [6]. При увеличении степени наполнения материала наблюдается повышение удельной теплоёмкости (табл. 3). Известно, что теплоёмкость полимерных тел, являющаяся интегральной характеристикой тепловой подвижности кинетических сегментов, существенным образом зависит от межмолекулярных взаимодействий и внутримолекулярного конформационного набора [13-14]. С учётом этого обстоятельства, значительный рост теплоёмкости можно объяснить достаточной сегментальной подвижностью аморфной фазы полимерной матрицы не только в её основном объёме, но и в ячеистом межфазном слое, сформировавшимся под влиянием выбранного комбинированного армирующего наполнителя.

Таблица 3. Средние теплофизические характеристики органопластиков на основе пентапласта

Показатель	Содержание волокна Лола, мас. %			
	0	5	15	25
Удельная теплоёмкость, C_p , кДж/кг · К	1,20	1,26	1,31	1,42
Коэффициент теплопроводности λ , Вт /м · К	0,42	0,68	0,57	0,63
Коэффициент температуропроводности a , м ² /(с · 10 ⁻⁷)	0,35	0,60	0,55	0,64

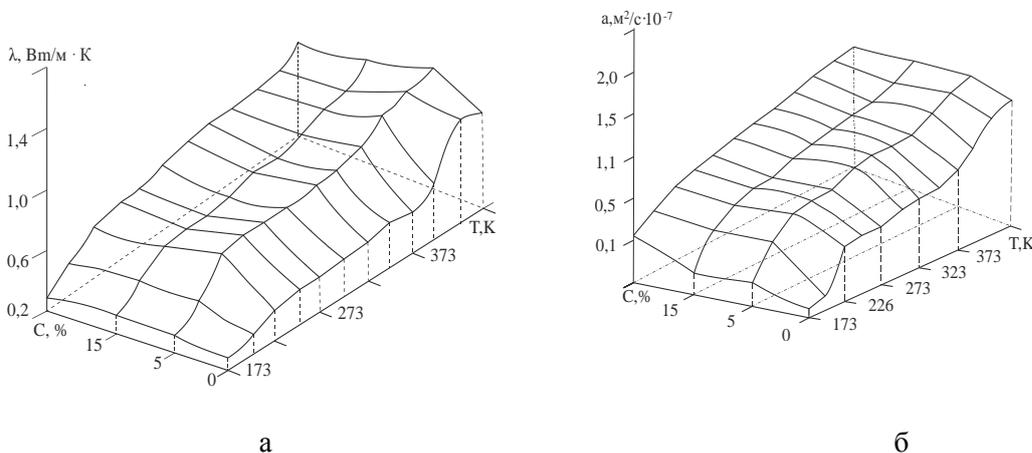


Рис. 3. Влияние содержания волокна Лола на температурную зависимость

коэффициентов теплопроводности (а) и температуропроводности (б)

Температурная зависимость теплопроводности (рис. 3 а) органопластиков имеет тенденцию к возрастанию во всём исследованном интервале температур.

В соответствии с фононной теорией теплопроводности, такая зависимость $\lambda(T)$ в большей степени свойственна для аморфных, чем частично кристаллических полимеров, для которых характерен максимум на этой зависимости, и выше 100 К она должна быть нисходящей [15]. Вместе с тем, найденные величины теплопроводности более характерны для кристаллических полимеров, которые, как правило, выше, чем у аморфных [14]. Такое сочетание теплофизических свойств, присущих аморфным и кристаллическим полимерам, может быть связано с предполагаемой особенностью структуры межфазного слоя, отмеченной выше.

Исследованные органопластики имеют более высокие (на 26-38 %) средние значения теплопроводности, чем исходный полимер. Установлено, что максимальное возрастание теплопроводности характерно для органопластика, содержащего 5 мас. % волокна Лола. Увеличение теплопроводности при введении в полимер дисперсных и волокнистых армирующих наполнителей согласуется с теоретическими представлениями о природе теплопроводности, обусловленной распространением упругих тепловых волн. Такая же зависимость характерна, например, для пентапласта, наполненного более теплопроводным по сравнению с органическими волокнами стекловолокном [15].

Аналогичным образом изменяется коэффициент температуропроводности – мера эффективности выравнивания температурных полей в теле (рис. 3б). Армирование пентапласта органическим волокном приводит к повышению температуропроводности на 36-42 % (табл. 3).

Согласно результатам проведенных теплофизических исследований, армирование пентапласта волокном марки Лола благоприятно влияет на основные теплофизические характеристики органопластиков. Выявленное существенное возрастание коэффициента теплопроводности полимерных композитов по сравнению со связующим позволяет прогнозировать улучшение и триботехнических характеристик исследованных полимерных композитов, что позволит расширить области их применения.

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – 2-е издание. – М.: Изд-во НОТ, 2013. – 822 с.
2. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Свойства и применение: Справочник. – Л.: "Химия", 1978. – 384 с.
3. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. Л.: Химия, 1975. – 120 с.
4. Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах над граничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 11. – №1. – 2010. – С. 224-239.
5. Емельянова А.Т., Хинькис С.С., Крейцер Т.В., Матвеева Е.Н. Термо- и светостабилизация пентапласта // <http://www.mashb.ru>.
6. Чигвинцева, О.П., Головятинская В.В. Изучение теплофизических свойств органопластиков на основе пентапласта // Научная жизнь. – № 2. – 2013. – С. 54-62.
7. А.с. 493525 СССР, МКИ D 04 B 1/16, D 04 B 21/16. Текстильный материал / Е.С. Антонова, Н.И. Драй, В.П. Ефимов и др. (СССР). – № 1991735/28-12; заявл. 17.01.74; опубл. 30.11.75, Бюл. № 44.
8. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1055 с.
9. Высокотеплостойкое и огнестойкое синтетическое волокно Лола / Информация ВНИИВ // Химические волокна. – № 3. – 1975. – С. 36-37.
10. Волохина А.В., Калмыкова В.Д. Получение высокопрочных и термостойких синтетических волокон // Итоги науки и техники. Серия: Химия и технология высокомолекулярных соединений. – Т. 15. – 1981. – С. 3-61.
11. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: "МИСИС", 1994. – 328 с.
12. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. Учеб. пособие. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
13. Пивень А.Н., Гречаная Н.А., Чернобыльский И.И. Теплофизические свойства полимерных материалов: Справочник. – К: "Вища школа", 1976. – С. 14-16.
14. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
15. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. Учеб. пособ. – М.: МГУ, 2010. – 98 с.

Стаття прийнята до друку 25.03.2015.