

УДК 678.767

Изучение теплофизических характеристик графитопластов на основе фенилона

А.И. Буря, Е.А. Ерёмкина

Днепропетровский государственный технический университет
2, ул. Днепропетровская, Каменское, 51918, Украина; ol.burya@gmail.com

Исследованы теплофизические свойства графитопластов на основе ароматического полиамида фенилон. Показано, что введение графита приводит к уменьшению подвижности структурных элементов макромолекулярных цепей полимерной матрицы за счёт межмолекулярного взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель. Выявлено, что с увеличением содержания графита увеличивается степень ориентации аморфной фазы при кристаллизации и происходит конформационный набор структурных единиц. Установлено, что выбранный наполнитель способствует увеличению тепло- и температуропроводности в 5,5 и 3,2 – 5,0 раз в зависимости от температуры.

Ключевые слова: графитопласты, ароматический полиамид, удельная теплоёмкость, теплопроводность, температуропроводность, скачок теплоёмкости.

Введение.

В последнее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) вызывают значительный интерес. Традиционные «чистые» полимеры в значительной мере исчерпали свои возможности, а технический прогресс не стоит на месте и требует качественно новых материалов с уникальными свойствами. Появление новых ПКМ, которые имеют высокие деформационно-прочностные свойства, длительную работоспособность в широком интервале температур и стойкость к влиянию агрессивных сред, ведёт к инновационному прорыву в области новых знаний и технологий, к созданию изделий с необходимыми свойствами вследствие отказа от традиционно принятых материалов, ресурс которых ограничен.

Зачастую, к таким материалам выдвигают жёсткие требования, такие как экономичность и долговечность при работе в экстремальных условиях, ведь в обычных условиях работоспособны и традиционные материалы.

Известно [1], что материалы на основе ароматических полиамидов предназначены для работы при повышенных температурах во всех климатических зонах. Термический коэффициент линейного расширения у них достаточно стабилен в области рабочих температур и в 2 – 3 раза ниже, чем у других ненаполненных пластмасс. В связи с этим, научный и практический интерес представляло исследование влияния графита и температуры среды на теплофизические характеристики графитопластов (ГП) на основе фенилона, ведь многие детали технических устройств из ПКМ эксплуатируются в нестационарных тепловых полях, благодаря

чему изучение их теплофизических характеристик становится весьма актуальной задачей, которая определяет их практическую ценность.

Объекты и методы исследований.

В качестве полимерной матрицы для изготовления графитопластов использовали ароматический полиамид фенилон марки С-2 (ТУ 6–05–221–226–72) – один из перспективных термостойких полимеров, который работоспособен до температуры 300 °С и уступает по прочности только лучшим маркам армированных пластиков, что вызывает к нему особый интерес как к связующему. Как наполнитель использовали графит серебристый марки ГС-2. Степень наполнения составляла 10 – 60 % мас.

Технология получения ГП включала подготовку сырья – дозирование и смешение исходных компонентов, последующее смешение композиций во вращающемся электромагнитном поле в присутствии неравноостных ферромагнитных частиц, затем формование в изделия методом компрессионного прессования.

Удельную теплоёмкость (ΔC) ГП определяли на приборе ИТ-С-400, теплопроводность (λ) – на приборе ИТ- λ -400, согласно с ГОСТ 23630.1-79. Исследование теплофизических свойств проводили в температурном интервале 50 – 250 °С. Температуропроводность (a) вычисляли по формуле:

$$a = \lambda / \Delta C \cdot \rho,$$

где: ρ – плотность материалов.

Результаты исследований и их обсуждение.

Процессы переноса тепла в полимерах имеют большое практическое значение в связи с тем, что они

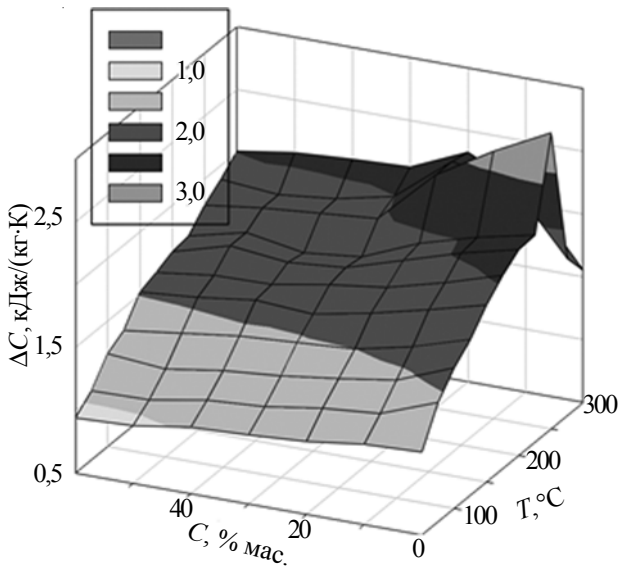


Рис. 1. Температурная и концентрационная зависимости удельной теплоёмкости графитопластов на основе полиамида фенилон С-2

характеризуются наименьшей теплопроводностью в сравнении с другими материалами. Данная отличительная черта вызывает опасность накопления теплоты в изделиях из них, особенно, под воздействием механических нагрузок. Накопленное тепло содействует развитию опасных процессов внутри полимеров, которые могут привести к деструкции или интенсивному износу конечных изделий [2].

Как известно [3], удельная теплоёмкость характеризует количество теплоты, необходимое для повышения температуры единицы массы материала на 1 °С. Теплопроводность определяет скорость теплопереноса при установившемся режиме. Температуропроводность – теплоинерционность материала в условиях нестационарного теплового потока, то есть скорость изменения температуры в слое материала. Варьированием данных характеристик можно улучшить диссипацию тепла и, как следствие, свойства материалов.

Изучение температурной зависимости удельной теплоёмкости фенилона С-2 (рис. 1) показало её линейное увеличение в интервале температур 50–175 °С, которое осуществляется за счёт поглощения энергии, что вызвано увеличением подвижности кинетических элементов макромолекул при нагревании. Как известно [4], при температурах ниже температуры стеклования время релаксации напряжений, которые связаны с перегруппировкой больших участков макромолекул, настолько большое, что перегруппировка практически заторможена и поглощённое извне тепло расходуется только на увеличение энергии колебаний отдельных атомов макромолекул.

При температуре 175–225 °С, в области перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное, наблюдается более интенсивный рост

удельной теплоёмкости. Такой характер объясняется сегментальной подвижностью и его можно определить как потенциальный барьер расстекловывания, который характеризует энергетическую разницу двух состояний – стеклообразного и высокоэластичного. В высокоэластичном состоянии теплоёмкость полимера увеличивается с ростом температуры, что объясняется непрерывным превращением ближнего порядка, который нуждается в затратах тепла [5, 6]. При температуре выше 225 °С наблюдается скачок теплоёмкости, характерный для термопластичных полимеров.

Характер температурной зависимости удельной теплоёмкости для ГП (рис. 1) схож с таковым для полимерной матрицы. Однако, введение в полимерную матрицу наполнителя приводит к значительному изменению подвижности структурных элементов макромолекулярных цепей, причём степень этого изменения зависит как от природы полимерного связующего и наполнителя, так и от характера взаимодействия между ними. Вследствие этого наблюдается уменьшение абсолютного значения теплоёмкости антибатно содержанию наполнителя, что связано с уменьшением гибкости и ограничением подвижности отмеченных структурных элементов полимерной матрицы за счёт межмолекулярного взаимодействия на границе раздела.

Среди данных о влиянии наполнителя на теплофизические характеристики полимеров важное место занимает анализ температурного скачка в области фазовых переходов композитов, причём, его величина может служить полуколичественной мерой относительного содержания граничных слоёв в наполненной системе [7]. Следует отметить, что с увеличением процентного содержания графита величина температурного скачка снижается (рис. 2) по сравнению со связующим. Снижение величины температурного скачка

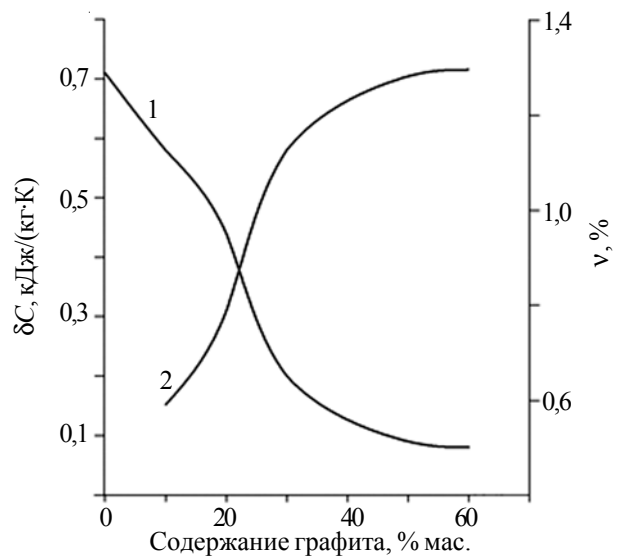


Рис. 2. Влияние содержания графита на скачок удельной теплоёмкости (1) и долю молекул полимера, которые перешли в граничные слои (2)

Таблица. Зависимость энкратии графитопластов на основе полиамида фенилон от температуры

Температура, °С	Содержание графита, % мас.						
	0	10	20	30	40	50	60
50	23,2	22,8	21,6	21,0	20,6	19,2	18,8
75	19,3	17,1	16,5	15,6	15,2	14,1	14,0
100	16,2	14,4	13,7	13,1	12,7	12,0	12,4
125	13,9	12,8	12,0	11,8	11,5	11,0	10,6
150	12,7	11,9	11,2	10,6	10,8	10,4	10,1
175	11,7	10,9	10,2	9,8	9,4	9,3	9,0
200	10,7	10,2	9,5	8,8	8,6	8,8	8,2
225	9,6	9,1	8,5	7,7	7,5	7,8	7,3
250	11,4	10,5	9,4	7,7	7,6	7,4	7,2
275	6,4	8,3	8,6	7,3	6,9	6,7	6,9
300	5,2	7,0	7,8	7,1	7,0	6,9	6,7

при стекловании свидетельствует об исключении некоторой части макромолекул в аморфных областях из этого процесса и объясняется появлением в системе граничных слоёв полимера вблизи поверхности наполнителя, где подвижность макромолекул в значительной степени затруднена [8].

Такое предположение позволило приблизительно рассчитать долю полимера, который находится в граничных слоях, по формуле:

$$v = (1 - \delta C_{p.n.}) / \delta C_p$$

где: $\delta C_{p.n.}$ – скачок удельной теплоёмкости композиционного материала; δC_p – скачок удельной теплоёмкости полимера.

Как видно из рис. 2, с увеличением количества наполнителя скачок теплоёмкости снижается до минимального, а доля молекул полимера, которые перешли в граничные слои, повышается до максимального значения. Следует отметить, что при содержании графита больше 30 % мас. скачок теплоёмкости практически не наблюдается, что связано с увеличением степени ориентации аморфной фазы при кристаллизации и, следо-

вательно, объединением конформационного набора структурных единиц.

Расчёт энкратии C_p/T – температурного коэффициента энтропии, который более заметно воспроизводит изменение подвижности структурных элементов макромолекул [9], показал, что при введении в полимерную матрицу графита в исследованном температурном интервале происходит снижение этого показателя на 5–70 % (таблица).

Исследование удельной теплоёмкости полимерных материалов в широком интервале температур также позволяет определить их температуру стеклования, что является одной из главных характеристик, связанных с подвижностью как структурных элементов макромолекулярных цепей, так и элементов надмолекулярных структур. В ходе исследований данной характеристики установлено, что введение графита в ароматический полиамид фенилон снижает температуру стеклования с 270 °С для полимерной матрицы до 250 °С для графитопласта, содержащего 20 % мас. графита.

Полимеры относятся к теплоизоляционным

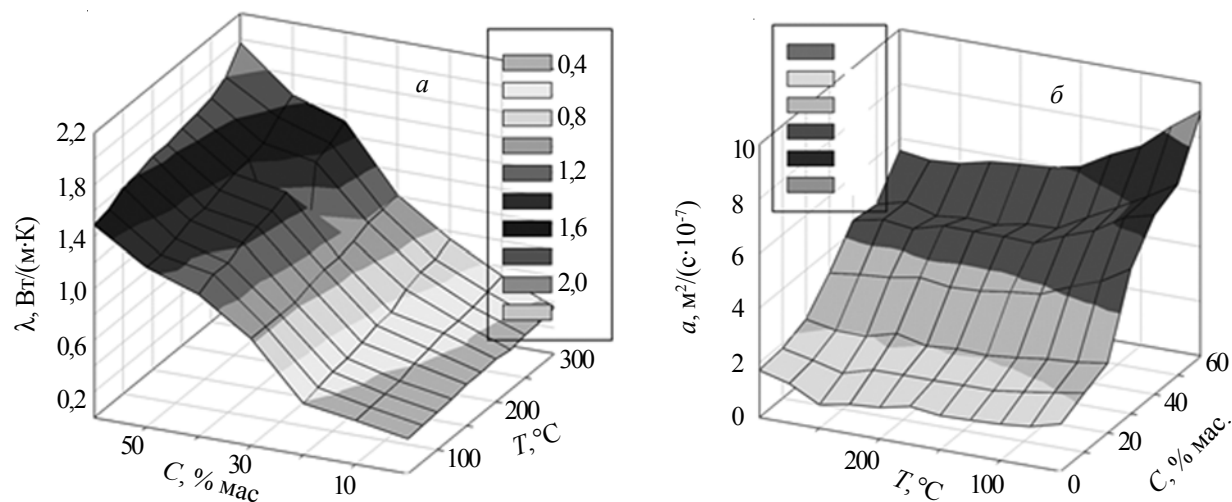


Рис. 3. Температурная и концентрационная зависимости теплопроводности (а) и температуропроводности (б) графитопластов на основе полиамида фенилон С-2

материалам, что вызывает опасность накопления теплоты в изделиях из них. Поэтому композиционные материалы, которые подвергаются воздействию механической нагрузки, должны характеризоваться достаточной теплопроводностью для исключения развития опасных процессов в их среде [3].

Известно [10], что теплопроводность полимеров зависит от температуры, химической структуры, физического состояния, степени кристалличности, разветвлённости полимеров и т.д. Как показали результаты исследований коэффициентов теплопроводности, при введении графита в ароматический полиамид фенилон наблюдается значительный рост показателей данной характеристики (рис. 3а). Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания наполнителя повышается степень кристалличности ГП. Упаковка макромолекул в кристалле плотнее, чем в аморфной массе, поэтому силовые контакты связей в кристаллическом состоянии больше, что даёт меньшее термическое сопротивление [4]. При увеличении содержания наполнителя до 60 % мас. теплопроводность повышается в 5,5 раз.

Исследование температуропроводности (рис. 3б) показало, что для ГП характер концентрационной зависимости данной характеристики, как и изменение удельной теплоёмкости и скачка удельной теплоёмкости связан с процессами, протекающими в структуре композиционных материалов.

В целом, температуропроводность ГП на основе фенилона с ростом содержания графита увеличивается (в 3,2 – 5,0 раз в зависимости от температуры). Это вызвано снижением удельной теплоёмкости композиционных материалов.

Выводы.

Исследование теплофизических свойств графитопластов на основе ароматического полиамида фенилон показало, что введение графита приводит к уменьшению подвижности структурных элементов макромолекулярных цепей полимерной матрицы за счёт межмолекулярного взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель. Установлено, что выбранный наполнитель способствует увеличению тепло- и температуропроводности в 5,5 и 3,2 – 5,0 раз в зависимости от температуры.

Литература

1. *Burya A.I.* Development of organoplastics based on aromatic polyamide phenylone, A.I. Burya, N.T. Arlamova, R.A. Makarov, P.A. Chukalovsky, *Materials. Technologies. Instruments.*, 2006, no. 2 (11): 79–84.
2. *Sokolov L.B.* Termostoykie aromatische poliamidy, L.B. Sokolov, V.D. Gerasimov, V.M. Savinov, V.K. Belyakov., М.: Himiya, 1975: 256.
3. *Godovskiy Yu.K.* Teplofizicheskie metody issledovaniya polimerov [Tekst], Yu.K. Godovskiy., М.: Himiya, 1976: 216.
4. *Piven I.I., Grechanaya N.A., Chernobyilskiy I.I.* Teplofizicheskie svoystva polimernykh materialov. Spravochnik., К.: “Vyshcha shkola”, 1976: 180.
5. Termoustoychivost plastikov konstruktsionnogo naznacheniya, Pod red. E.B. Trostyanskoy., М.: Himiya, 1980: 240.
6. *Gordon A., Ford R.* Sputnik himika. М.: Mir, 1976: 529.
7. *Burya A.I., Chigvintseva O.P., Burmistr M.V.* Pererabotka, svoystva i primeneniye kompozitov na osnove poliamidov, *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii.*, 2000, no. 3: 36–41.
8. The on the temperature integral, C. Propescu, Z. Tucsnaк, E. Segal, *Thermo-chim*, 164, 1990: 411–414.
9. *Redfern G.P.*, *Nature.*, 1964, 201: 68.
10. Teoriya i praktika tehnologii proizvodstva izdeliy iz kompozitsionnykh materialov i novykh metallicheskih splavov: materialy IV Mezhdunarodnoy konferentsii (26–29 aprelya 2005 g., Moskva, Rossiya), Pod red.: K.V. Frolova [i dr.], М.: Znanie, 2006: 856.

Поступила в редакцию ???? 2018 г.

Вивчення теплофізичних характеристик графітопластів на основі фенілону

О.І. Буря, К.А. Єрьоміна

Дніпровський державний технічний університет
2, вул. Дніпробудівська, Кам'янське, 51918, Україна; ol.burya@gmail.com

Досліджено теплофізичні властивості графітопластів на основі ароматичного поліаміду фенілон. Показано, що введення графіту приводить до зменшення рухливості структурних елементів макромолекулярних ланцюгів полімерної матриці за рахунок міжмолекулярної взаємодії на межі розділу полімер – наповнювач. Виявлено, що зі збільшенням вмісту графіту зростає ступінь орієнтації аморфної фази при кристалізації і відбувається конформаційний набір структурних одиниць. Встановлено, що обраний наповнювач сприяє збільшенню тепло- і теплопровідності у 5,5 і 3,2 – 5,0 разів залежно від температури.

Ключові слова: графітопласти, ароматичний поліамід, питома теплоємність, теплопровідність, температуропровідність, стрибок теплоємності.

Study of thermophysical characteristics of graphite plastics based on phenylone

A.I. Burya, Ye.A. Yeriomina

Dniprovsk State Technical University
2, Dniprobudivska str., Kamyanske, 51918, Ukraine; ol.burya@gmail.com

Thermophysical properties of graphite plastics based on aromatic polyamide phenylone are studied in the article. It is shown that the introduction of graphite leads to a decrease in the mobility of the structural elements of the macromolecular chains of the polymer matrix due to the intermolecular interaction at the polymer-filler interface. It was found that with increasing graphite content the degree of orientation of the amorphous phase increases during crystallization and a conformational set of structural units occurs. It was found that the selected filler promotes an increase in thermal conductivity and thermal diffusivity of 5,5 and 3,2 – 5,0 times depending on temperature.

Keywords: graphite plastics, aromatic polyamide, specific heat, thermal conductivity, thermal diffusivity, thermal capacity jump.