

УДК 620.1.05

*А. В. Гришин, О. А. Медведева, О. Н. Попов\**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ  
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

При разработке и применении новых композиционных материалов обязательным является изучение их теплофизических свойств (ТФС), которые являются важнейшими характеристиками. Количественные расчеты тепловых и температурных полей реальных тел возможны только тогда, когда известны конкретные значения ТФС материалов этих тел.

Так, например, для создания теплопроводящих композитов в качестве наполнителей для полимерной матрицы из полипропилена (ПП) используются многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные волокна. Анализ результатов исследования теплопроводности композитов на основе ПП и углеродных наполнителей, выполненный авторами работы [1], позволяет сделать вывод, что наибольшей теплопроводностью обладают композиты на основе ПП, наполненные углеродным волокном с добавлением 10% масс углеродных нанотрубок. Степень наполнения углеродными материалами полимерных композитов должна составлять не менее 20% масс. Так как теплопроводность композиционного материала закономерно возрастает при повышении степени наполнения УНТ, то увеличение теплопроводности композита может быть также достигнуто за счет минимизации теплового сопротивления вдоль направления потока теплоты и формирования в композите теплопроводящего кластера, который реализуется при такой объемной доле наполнителя, которая выше порога перколяции [1].

В случае изготовления и применения деталей из полиолефинов, теплозащитные свойства которых не должны снижаться, применяют композиционные материалы с меньшим количеством (до 1% масс) наполнителя в виде УНТ.

Известны работы, в которых исследованы свойства и получены оптимальные составы композиционных материалов на основе полипропилена и полиэтилена (ПЭ) с 0,1 – 1 % масс УНТ в качестве наполнителя.

За счет проявления размерных эффектов, которые влияют на электронные, термические, механические, электрические и другие свойства наполнителя и сказываются на свойствах материалов, получены композиты с повышенной жесткостью, прочностью при растяжении. Заметное улучшение перечисленных свойств достигается меньшими по сравнению с другими наполнителями концентрациями вводимых УНТ. Введение малых количеств УНТ существенно влияет на степень кристалличности полимера. Этот факт связан с тем, что часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности УНТ, участвует в кри-

---

\* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, проф. ФГБОУ ВО «ТГТУ» Н. Ф. Майниковой.

сталлизации. Очевидно, это также связано с тем, что УНТ являются центрами зародышеобразования. Можно предположить, что происходит структурообразование прилегающих к поверхности УНТ слоев полимера. Кроме того, видимо, меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности молекул полимера [2].

В данной работе представлены результаты исследования температурных зависимостей теплопроводности ПП и ПЭ, содержащих 0,1 – 0,5% масс УНТ.

Теплофизические измерения проводили на измерительной системе (ИС), разработанной после существенной перестройки измерителя ИТ-400.

В состав ИС входят: измеритель теплопроводности; РС-совместимая плата АЦП/ЦАП; блок питания и регулирования; блок аппаратной защиты и коммутации; персональный компьютер. Измеритель состоит из теплового блока, блока питания и регулирования. Обеспечиваются режим монотонного разогрева со средней скоростью 0,1 К/с и адиабатические условия в зоне измерений. Замена узла измерительной ячейки позволяет определять также теплоемкость материалов [1, 2].

ИС позволяет в одном краткосрочном эксперименте определять температурные зависимости теплопроводности твердых материалов через программно определяемые интервалы времени или температуры. Для определения теплопроводности в измерительной системе используется метод динамического  $\lambda$ -калориметра. Методика эксперимента, устройство и измерительная схема измерительной системы представлены в работах [3, 4].

Использованы УНТ, полученные на катализаторе Co+Mo/MgO по методу, представленному в работе [2]. Удельная поверхность наполнителя – 1308 м<sup>2</sup>/г. Совместно с УНТ в расплав полимерной матрицы вводили модификатор – олигооксипропиленгликоль в количестве 1% масс.

Предварительное компаундирование компонентов осуществляли в смесителе с ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ-91. Смешение компонентов производили в двухшнековом экструдере.

Для градуировки ИС при помощи программного обеспечения организованы две серии из пяти экспериментов, например, с образцом из плавленого кварца и с образцом из меди.

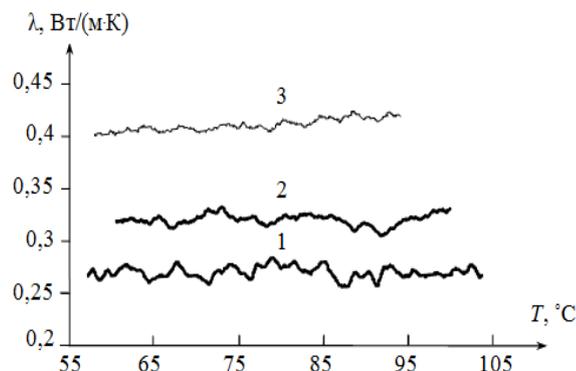
Перед началом расчета градуировочных параметров обработаны данные, убраны из них случайные погрешности путем сглаживания по методу скользящего среднего. Выведена таблица результатов расчета, а в графическом построителе получены графики зависимостей градуировочных параметров от температуры.

Примеры реализации градуировочных экспериментов при исследованиях температурных зависимостей теплофизических свойств ряда материалов представлены в работе [3].

На рисунке представлены температурные зависимости теплопроводности полипропилена (1), полипропилена с 0,1% масс УНТ (2) и полиэтилена с 0,5% масс УНТ (3). Каждая из зависимостей представляет собой результат усреднения пяти параллельных опытов.

Наполнение исходного полипропилена марки 01030 углеродными нанотрубками несколько повышает теплопроводность композита во всем исследуемом интервале значений температуры, фактически не меняя характера зависимости. Повышение физико-механических свойств исходного материала путем введения УНТ оказалось эффективным и для матрицы на основе ПЭ.

Теплопроводность композита на основе полиэтилена марки 158–13–020, наполненного углеродными наполнителями, повышается незначительно: с  $\lambda = 0,31 \dots 0,33$  Вт/(м·К) для исходного ПЭ до  $\lambda = 0,4 \dots 0,42$  Вт/(м·К) для наполненного.



**Температурные зависимости теплопроводности ПП (1), ПП с 0,1% масс УНТ (2) и ПЭ с 0,5% масс УНТ (3)**

Полученные данные свидетельствуют о том, что при введении указанных выше количеств УНТ в состав ПП и ПЭ теплозащитные свойства композитов не ухудшаются. Причиной этого могут быть: способность УНТ поглощать газообразные и жидкие вещества; неравномерное распределение нанотрубок в полимерной матрице. Можно также констатировать, что задача создания методов распределения углеродных нанонаполнителей в полимерных матрицах в настоящее время остается актуальной. Применение, например, ультразвуковой обработки существенно улучшает диспергирование УНТ в полимерах.

Свойства полимерных композиционных материалов, содержащих нанонаполнители, могут быть также усилены за счет применения дополнительных манипуляций с УНТ.

#### Список литературы

1. *Исследование физико-механических и теплофизических свойств теплопроводящих композитов на основе полипропилена* / С. Д. Калошкин, А. А. Степашкин, И. А. Ильиных, Ф. С. Сенатов, В. В. Чердынцев, Д. В. Кузнецов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 6. – С. 35 – 43.

2. Раков, Э. Г. Углеродные трубки в новых материалах / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 1. – С. 27 – 47.

3. Температурные зависимости теплопроводности композитов на основе полипропилена с углеродными нановолокнами / Н. Ф. Майникова, С. С. Никулин, С. Н. Мочалин, Т. П. Кравченко, Д. Ю. Шитов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2015. – Т. 21, № 4. – С. 548 – 552.

4. Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon-fibre-reinforced plastics / N. F. Mainikova, S. S. Nikulin, V. S. Osipchik, T. P. Kravchenko, O. I. Kladovshchikova, Hoang Nguen Le, N. V. Kostromina // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42, № 11. – P. 35 – 38.

*Кафедра «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»  
ФГБОУ ВО «ТГТУ»*