

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА С ПОРОШКОВЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

**Ю.П. Заричняк, доктор физико-математических наук, профессор.
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики.**

**В.А. Иванов, кандидат технических наук, старший научный сотрудник.
Институт физико-технических проблем Севера, Сибирское отделение
Российской академии наук, г. Якутск.**

**Н.Н. Романов, кандидат технических наук, доцент.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Представлены результаты измерений теплоемкости и теплопроводности композиционных материалов на основе политетрафторэтиленовой матрицы с различной объемной долей дисперсных наполнителей – порошков кокса, дисульфида молибдена и мелкодисперсных алмазов в диапазоне температур 300–550 К.

Ключевые слова: теплоемкость, теплопроводность, композиционные материалы, концентрация, температура

MEASUREMENT OF THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF TEFLON COMPOSITES FILLED BY POWDER FILLERS

Yu.P. Zarichnyak. Saint-Petersburg national research university of information technologies, mechanics and optics.

V.A. Ivanov. Institute of physical and technical problems of the North, Siberian branch of the Russian academy of sciences, Yakutsk.

N.N. Romanov. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The results of measurements of specific heat capacity and thermal conductivity of composites based on polytetrafluoroethylene (teflon) matrix with different volume fraction of filler dispersed powders of coke, molybdenum disulfide and fine diamonds in the temperature range 300–550 K.

Keywords: heat capacity, heat conduction, composite material, concentration, temperature

Теплофизические свойства политетрафторэтилена, наполненного коксом (ФК), дисульфидом молибдена (ФМ) и мелкодисперсным алмазным порошком, исследованы в зависимости от температуры и концентрации наполнителя на приборах ИТ-λ-400, ИТ-С-400

и методом начальной стадии нагрева. Образцы для измерения теплопроводности на приборах ИТ-λ-400, ИТ-С-400 имели форму диска диаметром 15 мм, высотой от 3 до 3,5 мм, а удельной теплоемкости – диаметром 15 мм и высотой от 9 до 10 мм. Эксперименты проведены для одного наполнения с тремя различными образцами.

Теплопроводность наполненного коксом фторопласта изменяется немонотонно – в диапазоне температур от 330 К до 390 К растет медленно: с 390 К до 430 К рост ускоренный, а после 430 К начинается слабое снижение (рис. 1). Получается, что температурная зависимость теплопроводности наполненных фторопластов повторяет ход температурной зависимости теплопроводности и определяется преимущественно матричным компонентом – фторопластом. Именно такой ход температурной зависимости теплопроводности чистого фторопласта наблюдается как в наших экспериментах [1], так и по литературным данным [2]. С повышением концентрации наполнителя теплопроводность композиционного материала увеличивается (рис. 1).

Аналогичные зависимости получены и у фторопласта, наполненного дисульфидом молибдена. Температурные зависимости теплопроводности фторопластов с наполнителями β-сиалон, сиалон 8-46F₁, нитрид кремния – оксид иттрия 6-176F₂ получены для одного значения концентрации наполнителя.

Как известно, алмаз обладает аномально высокими износостойкостью и теплопроводностью. Поэтому фторопласт с алмазным наполнителем является одним из наиболее перспективных антифрикционных материалов для различных отраслей народного хозяйства. Теплофизические свойства наполненных алмазами фторопластов исследовались в зависимости от температуры и объемной доли алмазов.

λ, Вт/(м·К)

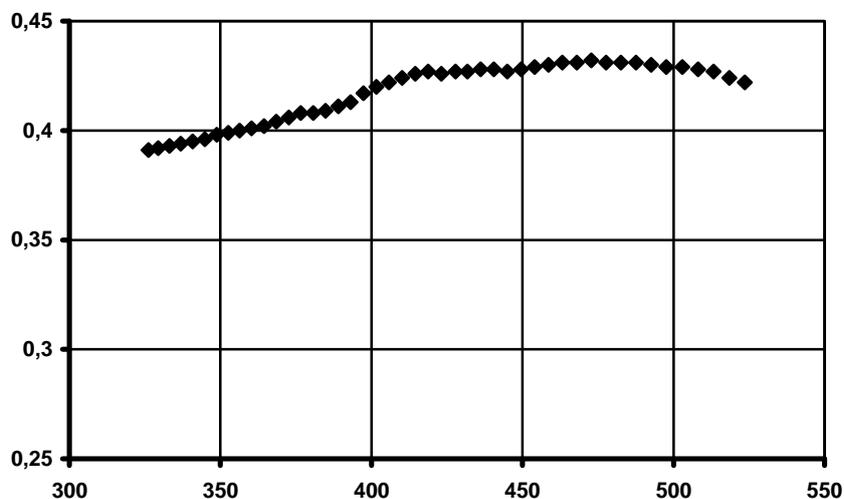


Рис. 1. Зависимость теплопроводности ФК-40 от температуры

Содержание алмазов в образцах составляло 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 от общей массы образца. В диапазоне температур от 360 до 520 К теплопроводность фторопласта (рис. 2), наполненного мелкодисперсным алмазом, меняется практически по линейному закону:

$$\lambda = a + vT ,$$

где a и v – эмпирические коэффициенты, зависящие от массовой C доли алмазного наполнителя (таблица).

Массовая доля алмазов, С	0	0,1	0,2	0,3	0,4
a	0,304	0,303	0,325	0,375	0,432
$b \cdot 10^4$	0,92	1,92	1,58	1,42	1,17

λ , Вт/(м·К)

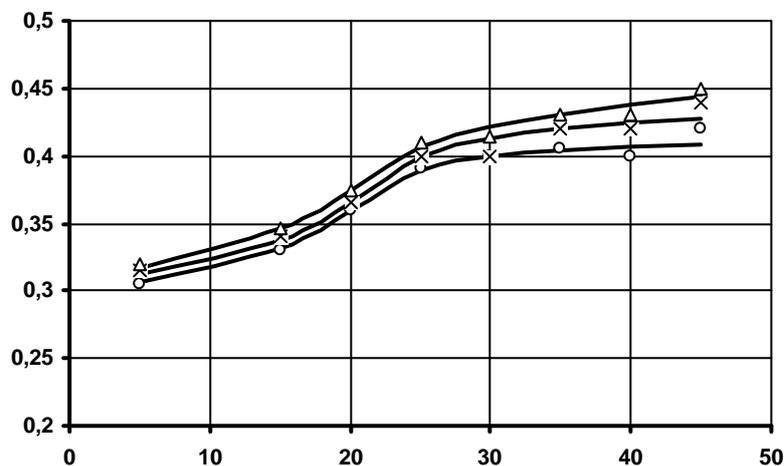


Рис. 2. Зависимость теплопроводности композитов ФК от массовой доли наполнителя при различных температурах : о – Т = 350 К; x – Т = 400 К; Δ – Т = 450 К

Температурная зависимость теплоемкости (рис. 3) слабо нелинейная. С ростом температуры различие в удельной теплоемкости фторопластов при различной объемной доле алмазного порошка уменьшается, что объясняется более быстрым увеличением удельной теплоемкости алмаза по сравнению с фторопластовой матрицей при повышении температуры.

C , Дж/(кг·К)

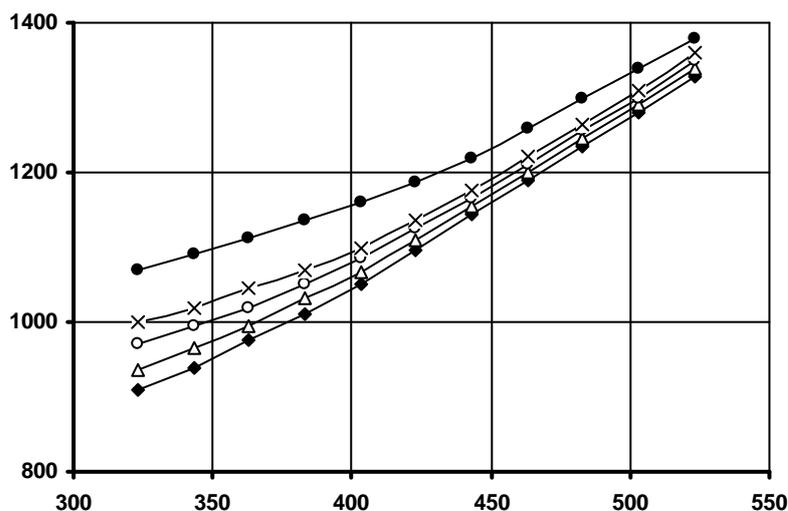


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоемкости политетрафторэтилена (●) и композитов с различным объемным содержанием V_2 алмаза : ● – ПТФЭ; x – $V_2 = 0,1$; о – $V_2 = 0,2$; Δ – $V_2 = 0,3$; ◆ – $V_2 = 0,4$

Удельная теплоемкость политетрафторэтилена в зависимости от содержания алмаза изменяется с различной интенсивностью (рис. 4).

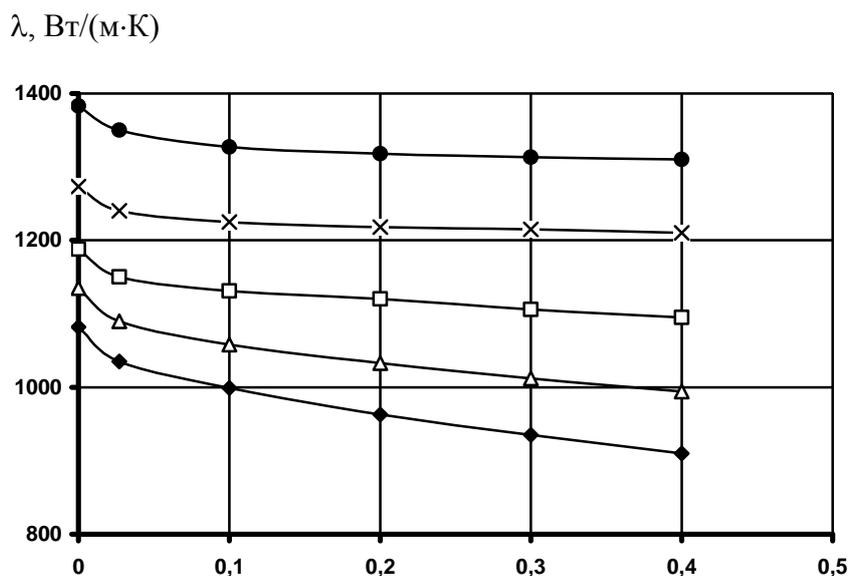


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости политетрафторэтилена от объемной доли алмаза V_2 при различных температурах:
 ● – $T = 523$ К; × – 473; ○ – 423; △ – 373; ◆ – $T = 323$ К

Сначала добавление алмазного наполнителя от 0 до $V_2=0,07$ она уменьшается резко, а затем – почти по линейному закону.

Изменение теплопроводности композитов политетрафторэтилен-алмаз в зависимости от объемной доли алмазов имеет более сложный характер (рис. 5). При повышении объемной доли алмазов от 0 до 0,07 теплопроводность быстро увеличивается. В пределах изменения C от 0,07 до 0,2 наблюдается медленный рост λ , а при дальнейшем повышении концентрации наполнителя теплопроводность быстро растет. Такой ход изменения теплопроводности предположительно может быть обусловлен влиянием двух факторов – изменением микроструктуры и теплопроводности слоя фторопластовой матрицы на границе раздела с наполнителем и изменением характера макроструктуры композита – переход от структуры с неконтактирующими включениями наполнителя к структуре бесконечного кластера (по терминологии теории протекания [3]), то есть к непрерывным цепочкам контактирующих частиц наполнителя с высокой теплопроводностью.

При концентрациях от 0,07 до 0,15 частицы алмазного наполнителя в фторопластовой матрице представляют собой все еще не контактирующие между собой включения. Поэтому, при таких концентрациях теплопроводность политетрафторэтилена определяется в основном теплопроводностью матрицы и изменяется слабо. При возникновении первых непрерывных цепочек контактирующих частиц наполнителя $V_2 > (0,15 + - 0,03)$ теплопроводность начинает резко увеличиваться, то есть чем больше концентрация, тем больше координационное число – количество контактов одной проводящей частицы наполнителя с другими.

А резкое возрастание теплопроводности и снижение удельной теплоемкости при малых значениях концентрации наполнителя вероятно можно объяснить тем, что введение наполнителя приводит к частичному упорядочению аморфной фазы фторопластовой матрицы вблизи границы раздела с частицами наполнителя, что согласуется с данными работ [3, 4] по исследованию структурных изменений в наполненных фторопластах на основе измерений затухания ультразвука в широком диапазоне температур.

λ , Вт/(м·К)

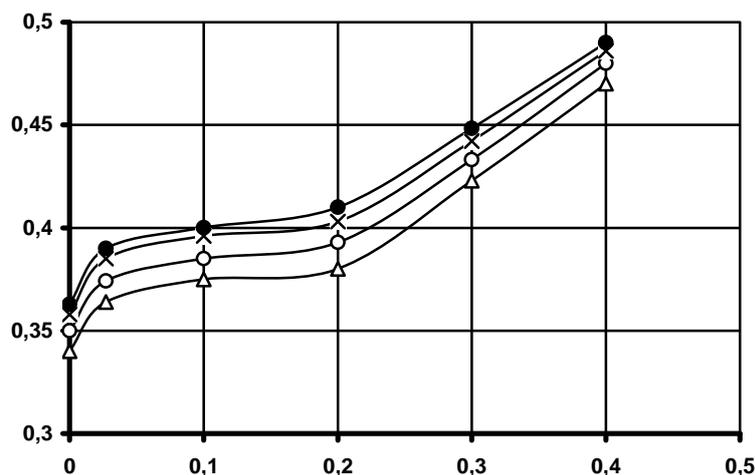


Рис. 5. Зависимость теплопроводности политетрафторэтилена от объемной доли алмазов V_2 при различных температурах:
 ● – $T = 523$ К; × – 473 К; ○ – 423 ; △ – 373 К

Аналогичные данные по резкому росту теплопроводности композита с полимерной матрицей при малой объемной доле углеродного наполнителя (единицы процентов) в виде одностенных и многостенных углеродных нанотрубок [5].

Также методом растровой электронной микроскопии О.А. Адриановой [1] показано, что под влиянием наполнителя в структуре фторопласта происходит образование сферолитов, повышение плотности упаковки внутри них, увеличение размеров кристаллитов, что при малом наполнении (до 0,07) фторопласта объясняет резкое увеличение теплопроводности и уменьшение удельной теплоемкости по нелинейному закону. Но при этом необходимо отметить работу [6], где указывается, что не сферолиты определяют свойства полимеров, а более мелкие образования – кристаллиты, возникающие в матричном компоненте вблизи границ раздела с наполнителем.

Литература

1. Адрианова О.А. Исследование и разработка морозостойких антифрикционных полимерных материалов на основе политетрафторэтилена для деталей герметизирующих устройств: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Якутск, 1985. 17 с.
2. Hsu K.L., Kline D.E., Tomlinson J.H. Thermal conductivity of polytetra fluoroethylene // J. Appl. Pol. Sci. 1965. Vol. 9. № 11. P. 3567–3574.
3. Шкловский Б.М., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред. М.: УФН, 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401–433.
4. Козырев Ю.П., Коваленко Н.А., Швец Г.В. Исследования затухания ультразвука в наполненных фторопластах: тезисы докладов Всесоюз. науч.-техн. конф. «Свойства и применение полимерных материалов при низких температурах». Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1977. С. 198–199.
5. Евсеева Л.Е., Танаева С.А. Теплофизические свойства эпоксидных нанокомпозитов при низких температурах: Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и средства исследования теплофизических свойств веществ». СПб. 2010.
6. Абелиов Я.А. Исследование теплофизических свойств полимерных материалов, применяемых в машиностроении, в температурном диапазоне $100 \div 600$ К: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1981. 18 с.