

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ*

Н. Ф. Майникова¹, С. С. Никулин¹, С. Н. Мочалин²,
Т. П. Кравченко³, Д. Ю. Шитов³

*Кафедра «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; teplotehnika@nnn.tstu.ru (1);
АО «Тамбовский НИИ радиотехники «Эфир», г. Тамбов (2);
Кафедра «Технология переработки пластических масс»,
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева» (3), г. Москва*

Ключевые слова: измерительная система; композиционный материал; полипропилен; теплопроводность; углеродное волокно.

Аннотация: Приведены исследования температурных зависимостей теплопроводности на образцах полимерного композиционного материала, содержащих углеродные волокна, на специальной измерительной системе. Показано незначительное повышение теплопроводности композитов.

Разработка новых полимерных композиционных материалов (**ПКМ**), компоненты которых существенно отличаются по свойствам, и сочетание данных свойств дает весьма полезный синергетический эффект, актуальна. Получение, исследование свойств и применение полимерных нанокомпозитов в качестве функциональных материалов является перспективным направлением [1]. Развитие технологии получения полимерных композитов направлено на упрощение и удешевление способов получения композиционных материалов, содержащих в своем составе нанонаполнители.

Полипропилен (**ПП**) – один из наиболее дешевых и доступных полимеров, применяемых в технике. Как термопласт технического назначения, наполненный полипропилен выдерживает конкуренцию с другими полимерами, так как обладает высокой термостойкостью, низким водопоглощением и хорошими диэлектрическими характеристиками.

В работах [2, 3] сообщается о синтезе нанокомпозитов на основе ПП методом *in situ*, то есть путем полимеризации ПП в присутствии предварительно диспергируемых в реакционной среде углеродных нанонаполнителей. Метод рассматривается как один из наиболее эффективных способов получения компози-

* По материалам доклада на конференции «Актуальные проблемы энергосбережения и энергоэффективности в технических системах» (см. 2015. Т. 21, № 3).

тов, наполненных углеродными нанонаполнителями. Способ позволяет решать проблему агломерации наполнителя при введении его в полимерные матрицы и обеспечивает сильное межфазное взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем.

В работе [3] детально исследованы свойства ПКМ, представляющего собой полипропилен с добавлением углеродных нановолокон. Представлены физико-механические, реологические и деформационные характеристики композиционного материала на основе наполненного ПП. Показано, что оптимальным является содержание в полипропилене углеродного нановолокна в количестве 1 масс. %. При этой концентрации кривые зависимостей прочностных показателей полипропилена от концентрации нановолокна в ПКМ проходят через максимумы. Наполнители (углеродные нановолокна) вводились в расплав ПП. Данный метод получения нанонаполненных углепластиков предпочтителен, так как наиболее удобен для современной промышленности. Метод позволяет получать нанокomпозиционные материалы широкому кругу производителей, что делает его перспективным и экономически выгодным.

В данной работе исследуются температурные зависимости теплопроводности наполненного полипропилена. В качестве наполнителей использовались углеродные нановолокна, полученные по методу, описанному в работе [4]. Совместно с углеродными нановолокнами в расплав ПП вводили модификатор – олигомерную добавку – олигооксипропиленгликоль (ООПГ) в количестве 1 % масс. Выбор в качестве модификатора ООПГ обусловлен близостью его химического строения к исходному полимеру и, следовательно, совмещением этой добавки с ПП. Кроме того, равномерно «распределить» углеродные нановолокна (УНВ) в матрице ПП было бы невозможно без предварительной обработки полипропиленовых гранул маслянистой жидкостью ООПГ [3].

Следует отметить большое разнообразие композитов, которые можно получать наполняя полимерные матрицы УНВ, их роль в композитах на полимерной основе может быть многообразной. Во-первых, нановолокна придают полимерам жесткость. Во-вторых, УНВ обладают высокой способностью к упругой деформации, что повышает прочность при растяжении композитов с наполнителями на их основе. В-третьих, данные наполнители повышают удельные характеристики значений прочности и жесткости композитов, то есть достигается заметное улучшение свойств меньшим по сравнению с другими наполнителями количеством вводимых УНВ [3].

Отличительной особенностью большинства полимеров, в том числе и ПП, является их низкая теплопроводность, высокий коэффициент линейного термического расширения, сравнительно низкая термо- и теплостойкость. При введении нановолокна в ПП выявлено увеличение температуры плавления (с 175 до 185 °С) и теплостойкости [3]. Сохранение низкой теплопроводности ПП при введении углеродных нановолокон является важным для ряда объектов. В связи с этим исследование температурной зависимости теплопроводности ПКМ на основе ПП, содержащих нановолокна, актуально.

Исследования температурной зависимости теплопроводности ПКМ, содержащих УНВ, проводили на измерительной системе, позволяющей в одном краткосрочном эксперименте определять температурные зависимости теплопроводности твердых материалов через определяемые программно интервалы времени. Для измерения теплопроводности измерительной системой применяли метод динамического λ -калориметра [5].

Измерительная система (ИС) построена в результате существенной модернизации измерителя теплопроводности ИТ-400 [5 – 7]. Калибровку ИС проводили по аттестованным образцам (стекло марок КВ, ТФ-1) с определением таких констант,

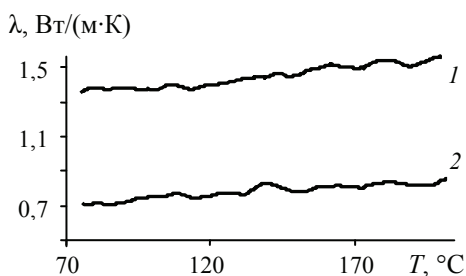


Рис. 1. Зависимости теплопроводности аттестованных образцов из стекла марок КВ (1) и ТФ-1 (2) от температуры

численное значение теплопроводности λ композиционного материала будет определяться не только количеством введенной добавки, но и характером ее взаимодействия с полимерной фазой.

Зависимости теплопроводности ПКМ на основе полипропилена с УНВ от температуры представлены на рис. 2. Каждая из зависимостей представляет собой результат усреднения пяти параллельных опытов.

Наполнение ПП углеродными нановолокнами в количестве 1 % масс. несколько повышает теплопроводность ПКМ во всем исследуемом интервале значений температуры (57...110 °С), фактически не меняя характера зависимости. Теплозащитные свойства композита ПП не ухудшаются.

Несмотря на высокую теплопроводность отдельных углеродных нановолокон, входящих в состав ПКМ, теплопроводность композитов, содержащих 1 % масс. нановолокон, повышается не очень существенно, что весьма важно для сохранения теплозащитных свойств композита. Причина данного свойства:

- способность УНВ поглощать газообразные и жидкие вещества;
- неравномерное распределение нановолокон в полимерной матрице.

Таким образом, создание методов распределения углеродных нанонаполнителей в ПКМ важно, и применение, например, ультразвуковой обработки заметно улучшает диспергирование УНВ в полимерной матрице. Следует учитывать также, что степень однородности ПКМ, содержащих УНВ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях легче достигается высокая степень однородности материала, поскольку при этом удается диспергировать жгуты, состоящие из УНВ. Свойства ПКМ, содержащих нанонаполнители, могут быть также усилены за счет применения дополнительных манипуляций с УНВ.

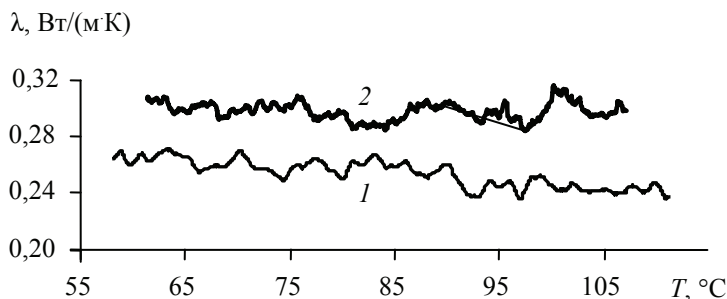


Рис. 2. Зависимости теплопроводности композиционных материалов на основе полипропилена с УНВ от температуры:
1 – исходный материал; 2 – ПП + 1 % масс. УНВ

как коэффициент преобразования тепломера и поправка на величину контактных термических сопротивлений между образцом и поверхностью тепломера (рис. 1).

Сбор информации проведен при нагреве. Обработка результатов измерений существенно упрощена благодаря разработанному программному обеспечению, входящему в состав ИС.

Введение наполнителей или модификаторов в полимерную матрицу влияет на теплопроводность, причем

Список литературы

1. Полимерные нанокомпозиты : пер. с англ. / под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М. : Техносфера, 2011. – 688 с.
2. Синтез полимеризацией *in situ* и свойства композиционных материалов на основе синдиотактического полипропилена и углеродных нанонаполнителей / С. В. Польщиков [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2014 – Т. 9, № 3-4. – С. 67 – 74.
3. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями / Д. Ю. Шитов [и др.] // Пласт. массы. – 2013. – № 3. – С. 29 – 32.
4. Непрерывный процесс получения углеродных нановолокон / Э. Г. Раков [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 193 – 196.
5. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков / Н. Ф. Майникова [и др.] // Пласт. массы. – 2014. – № 9-10. – С. 35 – 37.
6. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / С. В. Балашов [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 35 – 44.
7. Измерительно-вычислительная система для регистрации температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / Н. Ф. Майникова [и др.] // Завод. лаб. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, № 8. – С. 35 – 37.

Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Polypropylene-Based Composites with Carbon Nanofibres

N. F. Mainikova¹, S. S. Nikulin², S. N. Mochalin²,
T. P. Kravchenko³, D. Yu. Shitov³

*Department “Industrial Power Supply and Thermal Engineering”, TSTU;
teplotehnika@nnn.tstu.ru (1);
Tambov Research Institute of Radio Engineering “Efir” (2);
Department of Technology for Processing Plastics,
D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (3)*

Keywords: carbon fiber; composite material; measurement system; polypropylene; thermal conductivity.

Abstract: We investigated the temperature dependence of thermal conductivity on samples of polymer composite material. The study of the temperature dependence of thermal conductivity of polymer composite materials containing carbon nanofibers was conducted on a special measuring system. A slight increase in the thermal conductivity of composites was shown.

References

1. Mai Y., Yu Z. *Polymer Nanocomposites*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2006, 594 p.
2. Polshchikov S.V., Nedorezova P.M., Komkova O.M., Klyamkina A.N., Shchegolikhin A.N., Krashennnikov V. G., Aladyshev A.M., Shevchenko V.G., Muradyan V.E. *Nanotechnologies in Russia*, 2014, vol. 9, issue 3, pp. 175-183.
3. Shitov D.Y., Kravchenko T.P., Osipchik V.S., Rakov E.G. *International Polymer Science and Technology*, 2014. vol. 41, no. 9, pp. T27-T31.

4. Rakov E.G., Blinov S.N., Ivanov I.G., Rakova E.V.I., Digurov N.G. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp. 187-191.

5. Mainikova N.F., Nikulin S.S., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Kladovshchikova O.I., Nguen Le Khoang, Kostromina N.V. *Plasticheskie massy*, 2014, no. 9-10, pp. 35-37.

6. Balashov S.V., Zhuckov N.P., Lyashkov V.I., Mainikova N.F., Orlov V.V. *Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 1, pp. 35-44.

7. Mainikova N.F., Muromtsev Yu.L., Lyashkov V.I., Balashov S.V. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*, 2001, vol. 67, no. 8, pp. 35-37.

Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit der Verbundwerkstoffe aufgrund des Polypropylens mit den Kohlenstoffnanofasern

Zusammenfassung: Es sind die Forschungen der Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit auf den Mustern des polymeren Kompositionsmaterials angeführt. Die Forschungen der Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit der polymeren Kompositionsmaterialien, die die Kohlenstofffasern enthalten, wurden auf dem speziellen Maßsystem durchgeführt. Es ist die unbedeutende Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes gezeigt.

Conductivités thermiques de température des composites à base de polypropylène avec des nanofibres de carbone

Résumé: Sont présentées les études des dépendances de la température de la conductivité thermique sur des échantillons de polymère du matériau composite. Les études des dépendances de la température de la conductivité thermique des matériaux composites de polymère contenant des fibres de carbone ont été menées sur un spécial système de mesure. Est montrée une légère augmentation de la conductivité thermique des composites.

Авторы: *Майникова Нина Филипповна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника»; *Никулин Сергей Сергеевич* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Мочалин Сергей Николаевич* – кандидат технических наук, ведущий математик, АО «Тамбовский НИИ радиотехники «Эфир», г. Тамбов; *Кравченко Татьяна Петровна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник; *Шитов Дмитрий Юрьевич* – аспирант, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва.

Рецензент: *Жуков Николай Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Энергообеспечение предприятий и теплотехника», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
