

---

---

## Композиційні матеріали

---

---

*Владислав Свідерський, Лілія Караванович*

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІІМІДУ, НАПОВНЕНОГО ГРАФІТОВИМИ МАТЕРІАЛАМИ

#### Вступ

Одним з визначальних факторів експлуатаційного режиму вузлів тертя є його теплова напруженість. Під дією температури і температурного градієнту змінюються фізико-механічні властивості матеріалів, а це призводить до зміни механохімічних процесів тертя, характеру контактування фрикційних зв'язків та інтенсивності зношування. Забезпечити оптимальну величину температурного градієнту можна зміною теплопровідності полімерного матеріалу [1, с. 43; 2,с.43].

З цією метою досліджено закономірності зміни теплоємності і коефіцієнта теплопровідності ароматичного полііміду ПМ—69, а також антифрикційних матеріалів на його основі в залежності від температури. Поліімід наповнювали 10-50% колоїдного графіту С—1 (зольність 1,5%; основна фракція 1-8 мкм., залишок частинок 3 мкм 0,5% ) та 10 - 40% графітзованого низькомодульного волокна із тканини ТН-2м, яка отримана при 2400°C в азоті з гідратцелюлози (довжина волокон 20-300 мкм, основна фракція 80-140 мкм).

#### Експериментальна частина

Вимірювання коефіцієнтів теплопровідності і теплоємності матеріалів проводили за допомогою приладів для теплопровідності ИТХ-400 і теплоємності ИТС-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром  $15 \pm 0,3$  мм і висотою 1 - 5 мм. Число повторних вимірювань дорівнювало 6. Гарування проводилося на зразках із кварцового скла. Для зменшення контактного теплового опору робочої поверхні зразка, тепломіра і мідного стержня мастили тонким шаром поліметилфенілсилоксанової рідини ПФМС-4.

Попередньо було проведено 100 рівноточних вимірювань теплоємності і теплопровідності матеріалу Ф4К20 при 323 і 473 К. Це дозволило встановити (перевірка гіпотези за критерієм Пірсона при рівні значущості 0,05), що результати підпорядковані нормальному закону розподілу. Похибка вимірювання теплоємності складала 0,5 – 3,5%, теплопровідності – 0,5 - 4,5% в діапазоні температур 293 – 523 К.

### Результати дослідження та обговорення

На рис. 1 і 2 приведені залежності теплоємності полііміду та композиційних матеріалів на його основі від температури.

Як видно з рис. 1 і 2, із збільшенням температури теплосмість матеріалів зростає, при цьому можна встановити загальну тенденцію: наповнення полімеру дисперсними і волокнистими графітованими наповнювачами приводить до зменшення теплоємності і цей ефект проявляється тим більш виразно, чим більшим є вміст наповнювача; із зростанням температури теплосмість полііміду і композитів на його основі збільшується. На рис. 3 і 4 приведені залежності коефіцієнта теплопровідності полііміду та композиційних матеріалів на його основі від температури. Як видно з рис. 3 і 4, коефіцієнт теплопровідності, полііміду ПІМ-69 та антифрикційних матеріалів на його основі зростає із збільшенням температури. Характер температурної залежності теплопровідності полімерних матеріалів визначається відношенням величин об'ємної теплоємності ( $C_V$ ) і середньої довжини вільного пробігу фоновів (l), а також їх варіюваннями із зміною температури. Коефіцієнт теплопровідності полімерних матеріалів можна представити у вигляді:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V V l \quad (1)$$

де  $V$  – середня швидкість звуку.

Як було показано вище, теплоємність досліджуваних полімерних матеріалів збільшується із зростанням температури, що є характерною особливістю лінійних полімерів (рис. 1 і 2). При зростанні температури від 298 до 473 К довжина вільного пробігу і швидкість звуку зменшується за рахунок розсіювання: енергії при фонон-фонової взаємодії, однак зростання теплоємності переважає над зменшенням  $l$  і  $V$ . Крім того, встановлено, що для матеріалів з аморфною чи дрібнодисперсною

структурою, де розмір бездефектних областей малий, довжина вільного пробігу також мала і не залежить від температури.

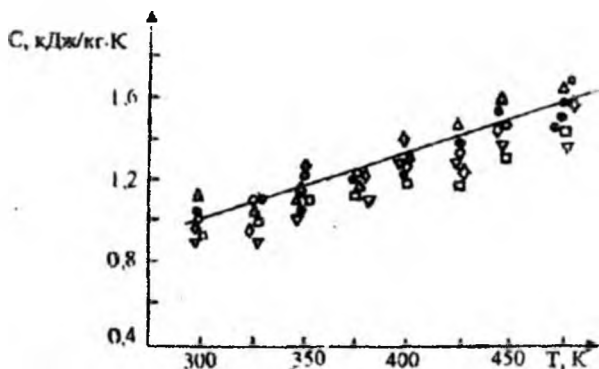


Рис.1. Залежність теплоємності композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і графітізованого волокна із тканини ТГН-2м (BV) від температури: о -0% BV;  $\diamond$ -10%BV;  $\bullet$  - 20% BV;  $\square$  - 30% BV;  $\Delta$  - 40 BV;  $\nabla$  - 50% BV

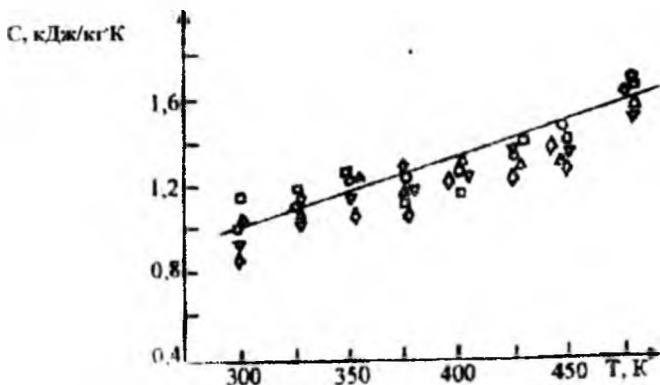


Рис.2. Залежність теплоємності композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і колоїдного графіту С-1 від температури: о -0% С-1;  $\diamond$  - 10% С-1;  $\Delta$  - 20% С-1;  $\square$  - 30% С-1-  $\nabla$  - 40% С-1

Встановлено, що, вводячи у склад композицій вуглецеві волокна з різною структурою, параметрами процесу отримання і ступенем графітизації, можна змінювати теплопровідність матеріалів в широких межах.

Досліджено вплив концентрації волокнистого наповнювача (вуглецевого волокна із тканини ГГН-2м) на теплофізичні властивості антифрикційних матеріалів на основі полііміду ПМ-69 (рис. 3).

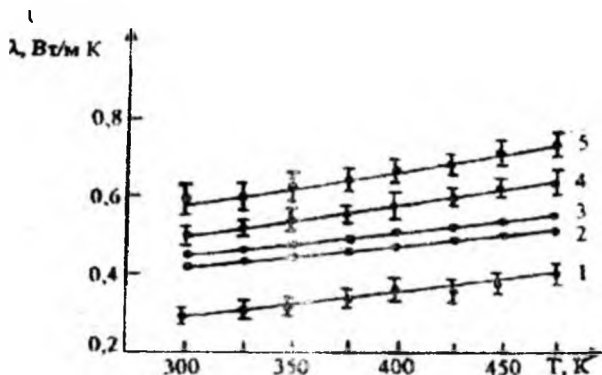


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і графітізованого волокна із тканини ГГН-2м (ВВ) від температури: 1- 0% ВВ; 2 - 10% ВВ; 3 - 20% ВВ; 4 - 30% ВВ; 5 - 40% ВВ

Встановлено, що при введенні у склад композиції вуглецевого волокна із тканини ГГН-2м в кількості до 40 % спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплопровідності матеріалу від температури. З рис. 3 явно видно, що теплопровідність нелінійно зростає із збільшенням концентрації графітованого волокна. Ця залежність зростає із збільшенням температури випробувань.

Дослідження впливу концентрації дисперсного графітізованого матеріалу на теплопровідність полііміду (рис. 4) виявило, що при переході від волокнистої двовимірноупорядкованої структури графіту (волокно ГГН-2м) до дисперсної тривимірноупорядкованої структури (колоїдний графіт) зростає залежність коефіцієнту теплопровідності від температури і концентрації. Особливо ця залежність різко зростає при введенні

в полімід більше 30% графіту С-1, що пов'язано з утворенням при даній концентрації теплопровідних каналів.

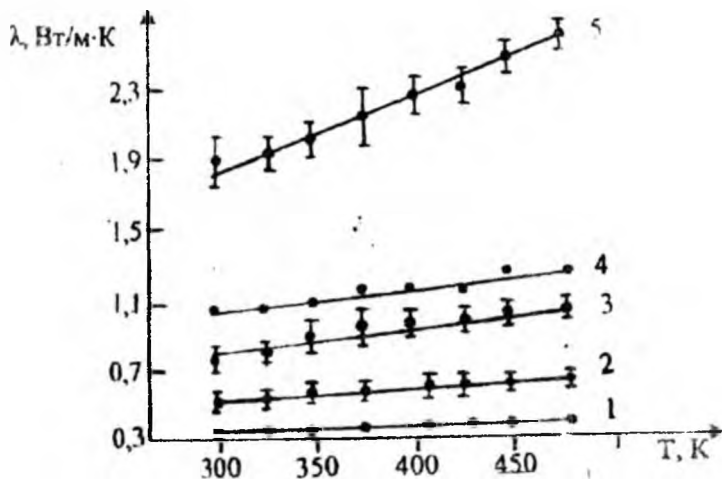


Рис.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності композиційних матеріалів на основі ароматичного поліміду ПМ-69 і колоїдного графіту С-1 від температури : 1--0% С-1; 2 - 10% С-1; 3 - 20% С-1; 4 - 30% С-1; 5 - 40% С-1

Теоретичний аналіз концентраційних залежностей теплопровідностей показав, що між експериментальними і розрахунковими даними за рівняннями Максвелла - Ейкена, Дульнева, Оделевського і Нільсена [3, с.5; 4, с.667; 5, с.4] є розбіжності:

1) при зміні об'ємної концентрації графітованого волокна ГГН-2м від 0,1 до  $\varphi=0,4$  експериментальний коефіцієнт теплопровідності ( при 292-343К) композиту змінюється від 0,44 до 0,68 Вт/м·К, а за рівнянням Максвелла – Ейкена від 0,44 до 0,97, за рівнянням Дульнева - від 0,51 до 1,1, за рівнянням Нільсена - від 0,42 до 0,91 і за рівнянням Оделевського - від 0,44 до 0,97 Вт/м·К;

2) при зміні об'ємної концентрації графіту С-1 від  $\varphi=0,05$  до  $\varphi=0,25$  експериментальний коефіцієнт теплопровідності композиту ( при 293-343К) змінюється від 0,74 до 1,82 Вт/м·К, а за рівнянням Максвелла – Ейкена - від 0,44 до 0,65, за рівнянням Дульнева - від 0,44 до 0,71, за

рівнянням Нільсена – від 0,48 до 1,44 і за рівнянням Оделевського - від 0,38 до 0,65 Вт/мК. Розрахунки за моделлю Нільсена найбільше наближені до експериментальних даних вимірювання теплопровідності за об'ємного вмісту наповнювача менше 0,2. При більшому вмісті наповнювача відхилення моделі від експерименту пояснюється утворенням агломератів наповнювача.

### Висновки

1. Теплоємність системи поліімід - графітовий наповнювач зменшується із збільшенням вмісту наповнювача.
2. Теплоємність і теплопровідність поліімиду і композитів на його основі зростає із збільшенням температури.
3. Для систем поліімід - наповнювач існує дві характерні концентраційні ділянки  $G < 20\%$  об. і  $G > 40\%$  об.
4. При вмісті наповнювача  $G < 20\%$  об. в полііміді розрахунки за моделлю Нільсена найбільше наближені, а за моделями Максвелла-Ейкена, Дульнева і Оделевського віддалені від експериментальних даних вимірювання теплопровідності.

1. Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов / Г. А. Сиренко, В. П. Сви́дерский, В. Ф. Вельбой, Л. М. Кириченко // Композиційні полімерні матеріали. - 1992. - № 1. - С. 43.
2. Сиренко Г. А., Дробот О. С., Сви́дерский В. П. Теплопроводность углетекстолитов // Композиційні полімерні матеріали. - 2000. - Т.22. - № 1. - С.43.
3. Теплофизические свойства полимеров. - М.: Наука, 1973. - С. 5.
4. Оделевский В. Й. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал техн. физики. - 1951. -Т.21. – № 6. - С. 667.
5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров й полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - С.

Svidersky V., Karavanovych L. Investigation of thermophysical properties of graphite filled polyimide materials. Thermophysical behavior of polyimide composites filled with graphite and carbon fibers have been studied in a wide temperature range. Two characteristic ranges have been revealed on concentration dependence:  $\varphi < 20\%$  vol and  $\varphi > 40\%$  vol. Composite behavior has been found differ essentially beyond the limits indicated.