

Влияние Электропроводящих Наполнителей На Структурные Параметры И Теплопроводность Поливинилиденфторида

А.А.Рахманкулов-к.ф.-м..н., доцент кафедры «Общей физики» КаршИЭИ,

Т.З.Хайдаров-ассистент кафедры «Общей физики» КаршИЭИ,

Р.Т.Рузиев-ассистент кафедры «Общей физики» КаршИЭИ

Received 28th February 2021, Accepted 17th March 2021, Online 27th March 2021

Abstract: It experiment showed that the particles of bronze $\varphi \leq 2.1\%$ added into PVDF as a result it leads to increase of temperature region low concentrations in T_{pl} , which is due to an increase in the longitudinal on the basis of growth sizes of crystallites as well as the change in the thermal conductivity (λ) of PCM in the area of relatively low filler contents is mainly due to changes in the polymer structure. Results of analysis showed that of dispersed fillers, which slightly differ from dispersion, in terms of the effect on the structure and heat transfer in PVDF on the bases of PCM, this filler property is one of the determining ones.

Key words: Polyvinylidene fluoride; thermal conductivity; electrical conductivity; thermal coefficient of linear expansion; Melting point; yield point; longitudinal size of crystallites; degree of crystallinity; polymer composite material.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) обладая хорошими механическими, в том числе антифрикционными свойствами имеет достаточно низкую теплопроводность и высокий термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) (См. таблица 1). Это затрудняет его использование в качестве конструкционного материала для узлов трения. Улучшить теплофизические показатели материала на основе ПВДФ можно путем введения в него теплопроводящего наполнителя ухудшающего его антифрикционные свойства.

Таблица-1

Основные физические характеристики полимерных компонентов исследуемых ПКМ			
Название показателя	Единицы Измерения	ПВДФ	ПВДФ-М
1. Физические свойства			
Молекулярная масса, М	отн. ед.	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$
Степень кристалличности, %	%	52	35
Плотность аморфной части	кг/м ³	1675	-
Плотность кристаллической части (283 К)	кг/м ³	1750	1750

Показатель преломления	-	1,41	-
Индекс текучести расплава (538 К)	г/10 мин	15	15
Водопоглощение		0,4	0,5
Предел прочности при растяжении	МПа	45	400
Модуль упругости при сжатии	МПа	280	-
Предел прочности при статистическом изгибе	МПа	80	550
Твердость по Бринеллю	МПа	120	80
Максимальная рабочая температура	К	423	418
Минимальная рабочая температура	К	213	213
Температура стеклования	К	241	-
Удельное объёмное электрическое сопротивление	Ом м	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	(10^3) Гц	0,066-0.021	0.02
Электрическая прочность	МВ/м	14-18	18
2.Теплофизические свойства			
Температура плавления	К	444	430
Теплопроводность	Вт/(м · К)	0,20	0,19
Удельная теплоёмкость	кДж/(кг · К)	0,26	0,31
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)	К ⁻¹	$(8 - 12)10^{-5}$	$(8 - 12)10^{-5}$

Одним с таких наполнителей является бронзовый порошок, введение которого в ПВДФ приводит к повышению теплопроводности материала. Нами проводилось комплексное исследование влияния бронзового, порошка на структуру и теплопроводность ПВДФ [1-6].

На основании полученных экспериментальных значений удельная теплоемкость при постоянной давлении (C_p) и плотность (ρ) композиций, исходя из аддитивности теплоемкости, массы и объема компонентов, нами были рассчитаны (C_p^m) и плотность полимерной матрицы (ρ_m) [7,8] (рис.1).

Известно [2], что основное влияние на размеры кристаллитов в области малых концентраций наполнителей оказывает термодинамические факторы.

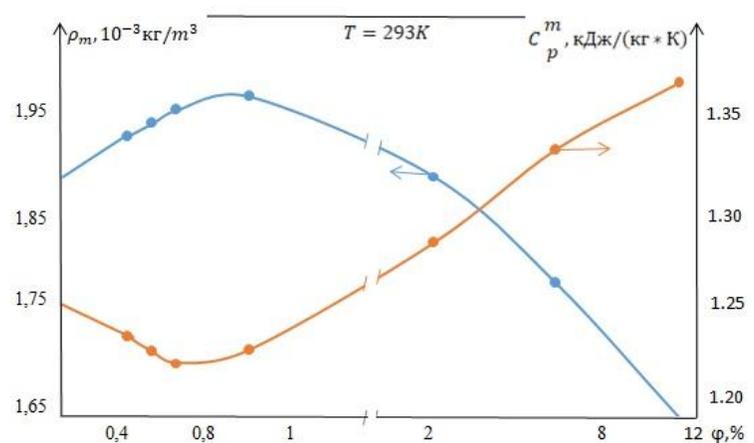


Рис.1. Зависимость удельной теплоёмкости и плотности полимерного компонента в ПКМ состава ПВДФ+Бр от содержания наполнителя.

Косвенной характеристикой состояния кристаллической структуры полимера, является его температура плавления $T_{пл}$ по изменениям которой можно сделать некоторые выводы об изменениях продольных размеров кристаллитов (L) [5,6].

Нами установлено, что введение сравнительно небольших концентраций бронзы $\varphi \leq 2,1\%$ приводит к увеличению $T_{пл}$ ПВДФ (рис.3), что согласно [6] обусловлено ростом продольных размеров кристаллитов (рис.2). Увеличение же последних, по видимому вызвано тем, что кристаллизация в присутствии твердой поверхности бронзы начинается при более высокой температуре. Поэтому при одной и той же скорости охлаждения расплава время неизотермической кристаллизации в наполненном ПВДФ больше, чем в ненаполненном, и кристаллиты успевают соответственно вырасти до больших размеров. По мере возрастания содержания наполнителя увеличивается влияние кинетического фактора, что является причиной понижения температуры $T_{пл}$ в исследуемом ПКМ с большим содержанием наполнителя.

Введение в ПВДФ небольшого количества частиц бронзы $\varphi = 2,1\%$ приводит к уменьшению плотности полимерного связующего (рис.1). Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к значительному уменьшению ρ_m полимерной матрицы. Наблюдаемые изменения удельной теплоемкости полимера-матрицы коррелируют с изменением ее плотности. Аналогичные

результаты получены в случае наполнения металлическими порошками других полимеров [1-5].

На процесс кристаллизации полимеров в широком диапазоне изменений концентрации наполнителей оказывают влияние два основных фактора: взаимодействие с наполнителем и присутствие наполнителя в полимере, что приводит к изменению его вязкости. Влияние указанных факторов зависит как от природы поверхности наполнителя, так и от его содержания в полимере. С увеличением содержания наполнителя преобладает влияние возросшей вязкости полимера, что препятствует развитию процесса кристаллизации.

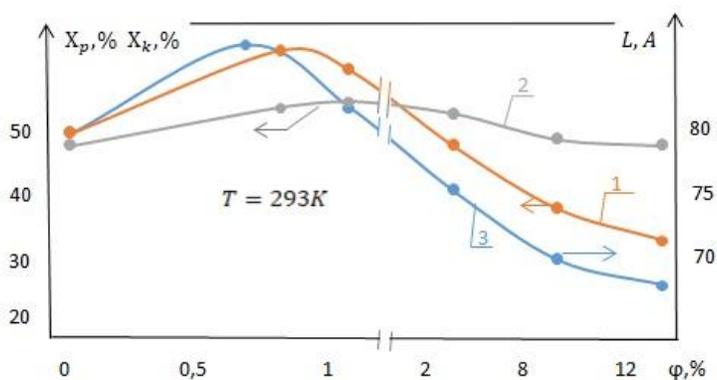


Рис.2. Влияние содержания бронзового порошка в ПВДФ на: степень кристалличности (1- $X_p, \%$ 2- $X_k, \%$); продольный размер кристаллитов (3-L) .

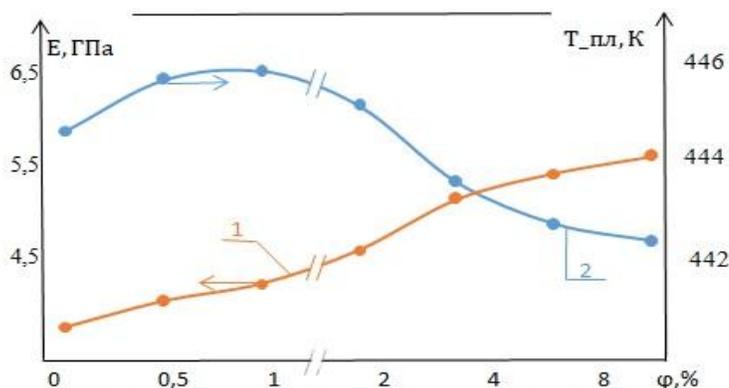


Рис.3. Зависимость от содержания порошка бронзы в ПВДФ: 1-модуля упругости ПКМ; 2-температуры плавления ПВДФ.

Поэтому ρ_m в высоконаполненных образцах ПВДФ уменьшается до значений, характерных для аморфного состояния. Наряду с этим причиной уменьшения ρ_m высоконаполненного ПВДФ является возросшая макродефектность образцов. Эти причины и обуславливают вид концентрационных зависимостей $C_p^m = f(\varphi)$ и $\rho_m = f(\varphi)$.

Поскольку дисперсность бронзы незначительно отличается от дисперсности графита, но эти наполнители имеют различную природу, уместным будет сравнение характера изменения ρ_m и C_p^m , а также иных ТФХ для ПКМ с одним и другим наполнителями. Различный характер изменения ρ_m и C_p^m в присутствии частиц бронзы графита, а также смещение на концентрационных зависимостях экстремальных значений ρ_m и C_p^m ПВДФ наполненного графитом в область меньших концентраций обусловлены как различием термодинамической активности указанных наполнителей, так и более высокой дисперсностью графита [7-10].

Различное влияние графита и бронзы на структуру ПВДФ также является причиной наблюдаемых изменений теплопроводности наполненного ПВДФ. Теплопроводность бронзы значительно больше чем ПВДФ, однако, несмотря на вклад наполнителя, рост наполненного ПВДФ в области малых содержаний бронзы выражен очень слабо, что обусловлено влиянием убыли ρ_m . Увеличение же значений ПВДФ, в результате введения малых количеств графита, приводит к более значительному увеличению теплопроводности ПКМ. Следует также отметить, что несмотря на более высокую теплопроводность бронзы, концентрационная зависимость $\lambda = f(\varphi)$ ПКМ состава ПВДФ+Бр. во всей исследуемой области содержаний расположена ниже, чем в случае наполнения графитом (рис.4). Причина этого заключения в разном влиянии указанных наполнителей на плотность полимерногосвязующего. Макродефектность структуры полимерной матрицы в случае введения графита значительно меньше, чем при наполнении ПВДФ бронзой, что уменьшает рассеяние фононов на дефектах структуры полимера и способствует увеличению теплопроводности композиций на основе ПВДФ и графита.

Таким образом, изменение теплопроводности ПКМ в области сравнительно небольших содержаний наполнителей обусловлены, главным образом, изменениями структуры полимера. Количественной характеристикой таких структурных превращений является изменение степени кристалличности и средних размеров кристаллитов ПВДФ в композициях обоих составов, а также модуля Юнга и температуры плавления.

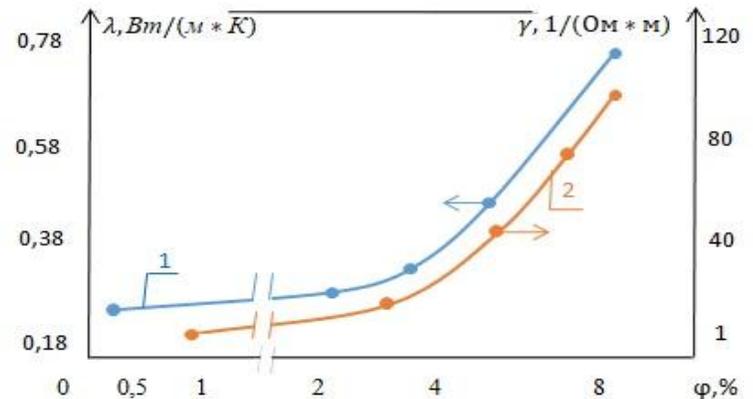


Рис.4. Зависимость от содержания порошка бронзы в ПВДФ: 1-теплопроводности ПКМ; 2-электропроводности ПКМ.

Увеличение высоконаполненных композиций по мере дальнейшего роста содержания наполнителей, несмотря на убыль ρ_m полимера, обусловлено доминирующим влиянием собственного вклада наполнителей. Последнее утверждение также подтверждается результатами исследования удельной объемной электропроводности наполненного ПВДФ.

Углеродные наполнители характеризуются хорошими антифрикционными свойствами (малым коэффициентом трения и высокой пластичностью). Эти свойства углеродных наполнителей тесно связаны с их кристаллической структурой.

Графит и технический углерод отличаются высокой дисперсностью и сравнительно небольшим удельным объемным сопротивлением. К тому же они являются химически инертными и достаточно нагревостойкими материалами, что является чрезвычайно важной технологической характеристикой [3,6], способствующей хорошей перерабатываемости термопластов.

Благодаря наличию электронного механизма теплопроводности и электропроводности эти характеристики графита имеют такой же порядок, что и большинство металлов. Следует отметить, что для графита характерна анизотропия ряда свойств (тепло-, электропроводность, тепловое расширение и др.). Например, анизотропия теплопроводности может изменяться в широких пределах [10].

Технический углерод (сажа) - продукт неполного сгорания или термического разложения углеродистых веществ, представляет собой темный порошок, состоящий из высокодисперсных частиц. Размеры частиц технического углерода $10^{-7} \div 10^{-8}$ м. Исключительно ценной особенностью технического углерода является его способность структурироваться в цепные комплексы, обеспечивая получение композиций с хорошими электрическими свойствами [7].

Изучение процессов теплопереноса в ПКМ показало, что несмотря на вклад более теплопроводной бронзы композиций меньше, чем в случае наполнения их графитом. Причина такого несоответствия между тепло- и электропроводящими свойствами аполненного ПВДФ состоит в разном соотношении между тепло- и электропроводностью бронзы и графита. Теплопроводность бронзы больше,

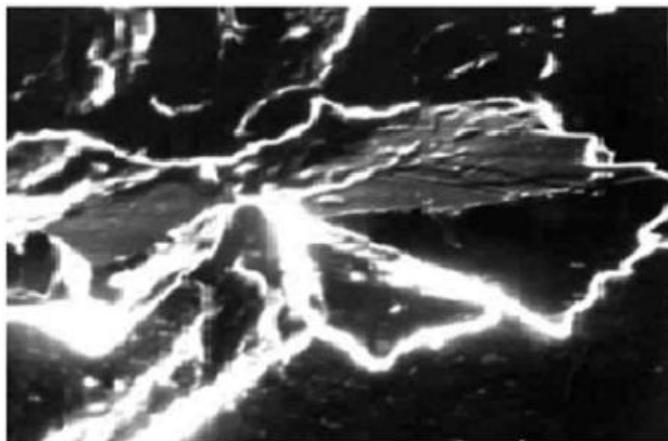


Рис. 5. Сферолитная структура ненаполненного ПВДФ.

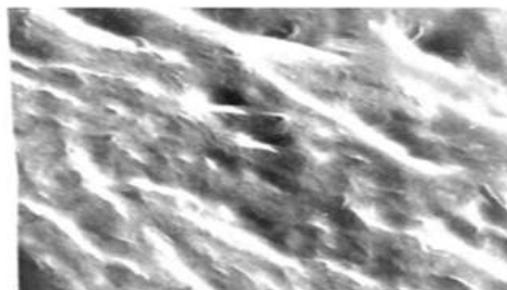


Рис.6. Надмолекулярная структура ПВДФ содержащего 3% бронзы

чем графита в несколько раз, а электропроводность - на несколько десятичных порядков. Поэтому собственный вклад бронзы в электропроводящие свойства композиций проявляется в гораздо большей мере, чем ее вклад в процессы теплопереноса.

Различное влияние графита и бронзы на структуру ПВДФ также является причиной наблюдаемых изменений теплопроводности наполненного ПВДФ. Теплопроводность бронзы значительно больше чем ПВДФ, однако, несмотря на вклад наполнителя, рост наполненного ПВДФ в области малых содержаний бронзы выражен очень слабо, что обусловлено влиянием убыли ρ_m . Увеличение же значений ПВДФ, в результате введения малых количеств графита, приводит к более значительному увеличению теплопроводности ПКМ. Следует также отметить, что несмотря на более высокую теплопроводность бронзы, концентрационная зависимость $\varphi = f(\varphi)$ ПКМ состава ПВДФ+Бр. во всей исследуемой области содержаний расположена ниже, чем в случае наполнения графитом (рис.7). Причина этого заключения в разном влиянии указанных наполнителей на плотность полимерного связующего. Макродефектность структуры полимерной матрицы в случае введения графита значительно меньше, чем при наполнении ПВДФ бронзой, что уменьшает рассеяние фононов на дефектах структуры полимера и способствует увеличению теплопроводности композиций на основе ПВДФ и графита.

По мере увеличения содержания электропроводных наполнителей в процессе переноса тепла в композициях возрастает роль электронной составляющей теплопроводности хотя участие свободных электронов возможно и при небольших толщинах полимера, находящегося между двумя частицами наполнителя. Т.е. в этом случае между частицами наполнителя осуществляется контакт типа наполнитель-полимер. Качественным подтверждением тому является увеличение удельной электрической проводимости уже в области сравнительно небольших содержаний наполнителя, о чем свидетельствует вид зависимости $\gamma = f(\varphi)$.

Образование квазиметаллической композиционной полимерной системы обусловлено появлением непосредственно контактирующих или разделенных тонким диэлектрическим слоем частиц. Если частицы наполнителя контактируют между собой, то наряду с активированной проводимостью, осуществляется квазиметаллическая проводимость через "мостики" между частицами. С увеличением содержания наполнителя толщина диэлектрических прослоек между частицами

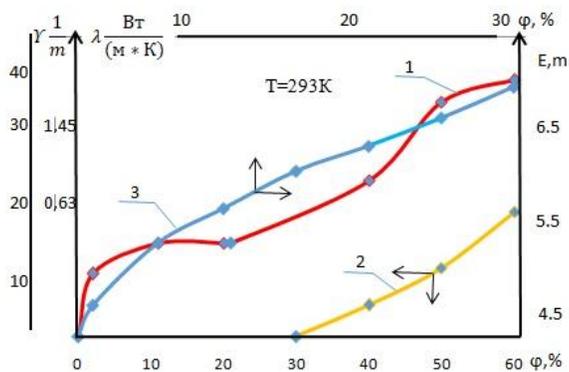


Рис. 7. Зависимости от содержания графита ПВДФ: 1-теплопроводности λ ; 2-электропроводности γ ; 3 модуля Юнга Е.

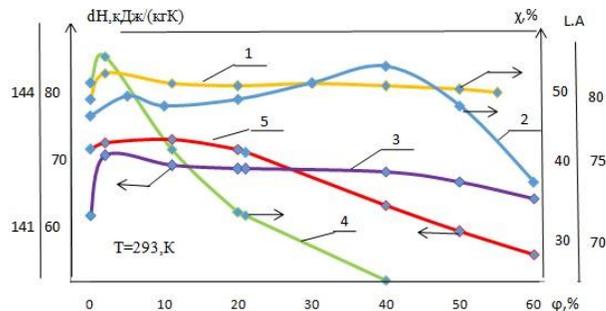


Рис.8. Зависимость от содержания графита в ПВДФ: 1- X_p ; 2- X_d ; 3-энтальпия плавления dH_m ; 4-размеры кристаллитов L ; 5-температура

уменьшается, то приводит к значительному увеличению проводимости системы, благодаря вкладу электронной составляющей [6]. При значительных содержаниях электропроводности наполнителя теплопроводность ПКМ может еще больше увеличиваться за счет образования между частицами наполнителя контакта типа наполнитель-наполнитель, о чем свидетельствует изменение температуры текучести.

Таким образом, совместный анализ влияния дисперсных наполнителей различной природы (графит, бронза), которые незначительно отличаются от дисперсности, показывает, что по влиянию на структуру и теплоперенос в ПКМ на основе ПВХДФ это свойство наполнителя является одним из определяющих.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. - Киев: Наук. думка, 1980. - 264 с.
2. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. - Д.: Химия, 1978. - 232 с.
3. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
4. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. - 304 с.
5. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследований полимеров. - М.: Химия, 1976. - 216 с.
6. Рахманкулов А.А. Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплопроводность немодифицированного и модифицированного поливинилиденфторида: Дис. ...канд. физ.-мат.наук.-Киев: 1986. - 205 с.
7. Барановский В.М., Рахманкулов А.А. и др. Теплофизические свойства многокомпонентных полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ. Журнал. Пласт. масс., 1986, №11
8. Рахманкулов А.А., Бузруков Р.И., Мухаммедов Г.И. Особенность теплового движения в поливинилиденфториде. ЎзМУ хабарлари №3/1 2016
9. Рахманкулов А.А., Давлатов Ф. Исследования влияния дисперсного графита марки ГМЗ на теплофизические свойства и структуру поливинилиденфторида. Химическая технология. Контроль и управление, Международный научно-технический журнал. 2019, №3(87).
10. Рахманкулов А.А. Хайдаров Т.З. Особенность теплового движения в поливинилиденфториде. Наука, образование и культура. ISSN 2413-7111 (Print), ISSN 2541-7819 (Onlin). № 10 (54), 2020, сс 4-7.