

В.Н. Данилин, С.Г. Шабалина
Теплоаккумулирующие материалы на основе высокомолекулярных соединений

*Кубанский государственный технологический университет
Кафедра физической и коллоидной химии*

Высокомолекулярные соединения могут использоваться в качестве плавящихся фазопереходных веществ в устройствах, предназначенных для накопления тепла. Использование полимеров в качестве ТАМ позволяет повысить температуру стабилизации до 135—220 °С.

Полимеры имеют довольно высокую теплоемкость, складывающуюся из трех составляющих, которые характеризуют:

-колебание решетки (при низких температурах их вклад наиболее велик);

-так называемые характеристические колебания и более или менее изолированные вращения отдельных групп в повторяющихся звеньях полимеров дефекты [7].

Значительный вклад в теплопоглощение вносят затраты на фазовые переходы, которые происходят только у кристаллических полимеров. У аморфных полимеров отсутствует температура плавления кристаллов [8].

Полимеры всегда следует рассматривать как смеси, так как строгое их фракционирование на отдельные вещества с одинаковой длиной цепи едва ли возможно. Теплоемкость гетерогенных или неоднородных сред складывается из теплоемкостей их отдельных областей [7].

В процессе плавления увеличивается беспорядок, т. е. увеличивается энтропия, изменяется объем вещества, во многих случаях происходит рост теплоемкости, что может быть связано с уменьшением частот колебаний вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия и увеличения числа дефектов с ростом температуры [6].

Теплоемкость полимера вблизи точки плавления резко возрастает до максимального значения при температуре плавления, что характеризует температуру плавления кристаллической фазы, после чего она стремительно снижается до величины, превышающей теплоемкость твердого полимера. Площадь пика, ограниченного кривой теплоемкости и прямой, полученной путем экстраполяции кривой теплоемкости расплава до пересечения с кривой теплоемкости твердого полимера ниже температуры плавления, может служить количественной мерой глубины закристаллизованности полимерного образца и представляет собой теплоту плавления [11].

Анализ зависимости теплоты плавления от структуры высокомолекулярных веществ показывает, что практически каждый класс органических соединений имеет представителей, обладающих четкой температурой и достаточной теплотой фазового перехода, что позволяет использовать эти соединения в качестве теплоаккумулирующих материалов. В качестве примера можно указать алифатические ряды парафины - полиэтилен, спирты - поли-

этиленгликоли, полиэферы - полиамиды [3]. Высокой энтропией плавления обычно обладают полимеры с сильно свернутой формой цепи, обеспечивающей возможность осуществления весьма большого числа конформаций в цепи. В связи с этим галогенирование резко снижает тепловые эффекты, выпрямляя цепи полимеров, что делает нецелесообразным использование галогенпроизводных, несмотря на их высокие температуры плавления [10].

В таблице 1 приведены тепловые характеристики ряда полимеров [8].

Таблица 1 – Свойства индивидуальных высокомолекулярных соединений

Полимер	Температура плавления, °С	Удельная теплота плавления, кДж/кг
Натуральный каучук	28,0	63,954
Полиэтиленоксид	66,0	179,74
Гуттаперча	74,0	188,518
Полиэтиленсебацинат	76,0	127,49
Полиэтилен	137,5	286,33
Политетраэтилентерефталат	153,5	188,1
Полигексаметилентерефталат	160,5	144,21
Полипропилен	176,0	259,16
Полиформальдегид	180,0	221,54
Поливинилфторид	187,0	163,02
Поли-ε-капролактан	225,0	188,1
Политетраметилентерефталат	239,0	80,26
Полиэтилентерефталат	267,0	117,46
Полигексаметиленадипамид	267,0	188,10
Полиакрилонитрил	317,0	96,14
Политетрафторэтилен	327,0	61,03

Наибольшей теплотой плавления обладают высококристаллические полимеры. На формирование их кристаллической структуры оказывают влияние как структура, состав, так и условия изготовления материала. Например, очень быстрое интенсивное охлаждение снижает возможность получения кристаллической структуры полимера.

На равновесную температуру плавления влияет ряд факторов:

молекулярная масса;

изменение давления;

деформация;

присутствие растворителей (пластификаторов) [7].

Существуют полимерные кристаллы различной структуры, и переход от одной кристаллической структуры в другую, сопровождается тепловыми эффектами. Полимерные материалы являются обычно смесями, поэтому необходимо знать, как влияет на тепловые превращения каждый компонент материала.

Одним из способов снижения текучести материалов является сшивание макромолекул, что мало влияет на уже сформированные кристаллы, но рекристаллизация сшитых молекул после плавления приводит к более низкой кристалличности вследствие помех, создаваемых поперечными связями, и зависит от степени сшивки, а не от химической природы [7,10].

Модификация кристаллических полимеров изменяет степень кристалличности; и, соответственно, температуру плавления и уменьшает теплоту плавления. Например, галогенирование полиэтилена уменьшает размер кристаллов и их совершенство. В случае использования хлора отмечается полная потеря кристалличности при концентрации 22 атома на 100 атомов углерода. Аналогичный результат достигается введением ацетатных или алкильных разветвлений. В меньшей степени сказывается влияние содержания гидроксильных групп.

Структурные нерегулярности полимеров (сомономерные звенья, точки ветвления, сшивки и концевые группы) играют роль, аналогичную роли чужеродных примесей или некристаллизующихся вторых компонентов при кристаллизации низкомолекулярных веществ, т. е. приводят к понижению точки плавления и расширяют область плавления [7].

Однако, как уже отмечалось выше, фазовые переходы сопровождаются изменением текучести вещества, т.е. при плавлении вещества теряют способность сохранять форму. Существует несколько способов борьбы с этим. Одним из них является заключение плавких наполнителей в корпуса, что весьма усложняет конструкцию теплозащитного устройства. Наиболее выгодным является введение плавкого тела в качестве наполнителя в полимерное связующее. В результате чего получают формоустойчивые теплоаккумулирующие материалы. Такие материалы эластичны, допускают механическую обработку, обладают достаточной прочностью при температуре ниже температуры плавления наполнителя. В таких системах полимер играет роль сетки, удерживающей плавкий наполнитель. При подборе пары плавкий наполнитель - полимер необходимо учитывать их термодинамическую совместимость. При весьма высокой степени наполнения, по-видимому, происходит обращение фаз, т. е. в непрерывную фазу превращается плавкий наполнитель, а полимер матрицы играет роль загустителя, разреженная сетка которого с ослабленными межмолекулярными связями при температурах выше плавления наполнителя не всегда способна обеспечить полную сохранность формы материала.

Для повышения формоустойчивости ТАМ целесообразно плавкий наполнитель заключать в оболочку из ненабухающего в нем полимера. На стадии переработки оболочка, обеспечивая достаточную дисперсность наполнителя и предотвращая слипание (агломерацию) частиц, позволяет равномерно диспергироваться плавкому наполнителю в полимерной матрице. При эксплуатации оболочка, непроницаемая для наполнителя, удерживает его от вытекания [2].

В процессе работы над рядом материалов было установлено, что оптимальное содержание плавкого наполнителя в материале составляет 65 - 75 %

от объема. Превышение этого количества резко ухудшает физико-механические свойства при сравнительно незначительном увеличении тепло-содержания материала.

Наиболее распространенным типом композиционных теплоаккумулирующих материалов является такой, в котором вещество с фазовым переходом любого типа диспергировано в полимерной матрице [12 - 18]. Они, как правило, содержат дополнительные теплопроводные добавки типа алюминиевой пудры и нитрида бора [19]. В качестве связующего используются каучуки различных типов [20], полиэфирные и эпоксидные смолы. Известно применение волокнистых наполнителей, повышающих механическую прочность материалов [14, 15]. Степень наполнения таких материалов не превышает 70 - 74 % от объема. По способу применения они относятся к материалам с самонесущими свойствами или бесконтейнерным ТАМ.

Высокие теплоаккумулирующие свойства имеют ТАМ, состоящие из кристаллогидратов, в которых растворены полимеры (карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, полиэтиленгликоль и др.) [21 - 34]. В них полимеры выполняют функцию загустителей, предотвращающих расслоение системы и повышающих вязкость расплавов фазопереходного вещества. Известен также материал на основе кристаллогидрата и олигоэфирного связующего, которое образует матрицу [18].

Высокомолекулярное соединение (ВМС) может быть использовано для получения ТАМ типа полимер — органическое низкомолекулярное вещество с вырожденной эвтектикой. В этом случае добавка ВМС изменяет температуру фазового перехода основного органического компонента и повышает вязкость композиции в целом. Этот материал может быть использован как для заполнения контейнеров, так и в качестве наполнителя полимерной матрицы. Добавка ВМС значительно снижает выпотевание низкомолекулярного плавящегося вещества из полимерной матрицы.

Редкощитые полимерные системы (органогели и гидрогели) обладают достаточной механической прочностью для использования без контейнеров.

От обычных типов ТАМ они отличаются малым содержанием полимерных неплавких компонентов и высокими фазопереходными свойствами [27, 28, 33 - 38].

На основе ВМС разработан ряд эмульсионно-суспензионных систем, которые используются в качестве теплоносителей. Они сохраняют стабильность свойств при условии содержания в дисперсной фазе частиц, не превышающих по размеру 10 нм. Известно использование полиэтилена в качестве дисперсной фазы [39] и силиконовых олигомеров в качестве дисперсионной среды [40].

Известно также применение ВМС для микрокапсулирования фазопереходных веществ (ФПВ). Капсулированные ФПВ используют в качестве наполнителя матричных полимерных систем или для заполнения контейнеров [41, 42 - 47]. При этом размеры капсул колеблются от микрокапсул до шаров и цилиндров диаметром 0,1—0,15 м. Микрокапсулирование плавящихся веществ позволяет ликвидировать эффект выпотевания наполнителя.

ТАМ на основе ВМС обеспечивают эффективный отвод тепла в процессах:

поглощения тепла за счёт теплоемкости;

поглощения тепла за счет перестройки кристаллической структуры в твердой фазе;

поглощения тепла за счет процесса плавления;

поглощения тепла за счет химической реакции разложения.

Вид теплопоглощающего процесса определяется свойствами наполнителя и связующего. При этом в материале могут сочетаться и обратимый фазовый переход, и процесс разложения при более высокой температуре, чем температура фазового перехода. Обратимый фазовый переход обеспечивает поглощение от 60 до 250 кДж/кг тепла. В процессе эндотермической химической реакции поглощается до 1000 - 4000 кДж/кг тепла.

Работа по созданию композиционных ТАМ ведется в направлении повышения теплопроводности и теплопоглощающей способности материалов. Разработан спектр ТАМ, различающихся по температуре термостабилизации, теплоемкости, теплопроводности, диэлектрическим свойствам, адгезии к материалам подложки и устойчивости к воздействию низких температур.

Устойчивость к воздействию холода определяется температурной границей минус 70 °С. Теплопроводность различных типов ТАМ изменяется в интервале 0,3—1,0 Вт/(м · К).

Предложены также теплоизоляционные ТАМ, в которых теплопроводность уменьшена по сравнению с исходными фазопереходными веществами за счет применения низкотеплопроводных наполнителей.

Использование фазопереходных веществ различной природы позволило разработать более 20 новых ТАМ с различными заданными комплексами свойств. Температуры фазовых переходов изменяются в зависимости от свойств наполнителя в пределах 8—150 °С. Интервалы плавления фазопереходных наполнителей составляют 0,5—30 °С, т. е. они пригодны и для термостатирования, и для тепловой защиты объектов.

Разработаны ТАМ типа полиэфируретанов и полиэфирэпоксидов с температурой фазовых переходов 34, 56, 74, 100 и 120 °С и теплотами эндотермических процессов от 60 до 100 кДж/кг, а также ряд материалов, сочетающих фазопереходные свойства элементов трехмерной матрицы, теплоаккумулирующего наполнителя и фазопереходной теплопроводной добавки. Эти материалы позволяют осуществлять ступенчатый теплоотвод в заданных температурных интервалах.

На основе ВМС предложены композиты, относящиеся к коллоидным микрогетерогенным системам. Непрерывная фаза в них состоит из неструктурированного силиконового каучука с высокой вязкостью, а дисперсная фаза содержит дискретный фазопереходный наполнитель. По своим механическим свойствам они являются пастами.

В основном все перечисленные ТАМ относятся к материалам бескорпусного применения. Основная их особенность в том, что они могут наноситься на термостатируемый объект на стадии его монтажа с последующим

отверждением, но могут использоваться и для изготовления отдельных термостатирующих элементов — колпачков, дисков, колец, в зависимости от условий сборки и эксплуатации конкретного объекта. В последнем случае при необходимости ТАМ может быть заменен или демонтирован.

Наиболее технологичными при термостабилизации объектов являются материалы, которые содержат в трехмерной структуре фрагменты, способные к переходу из кристаллической фазы в высокоэластичную.

Химическое взаимодействие с элементами полимерной "сетки" очень незначительно снижает энтальпии фазового перехода по сравнению с исходным кристаллическим полимером или олигомером, но в отличие от матричных структур в них полностью отсутствует явление выпотевания фазопереходного вещества.

Известно, что выпотевание ФПВ снижается, а формоустойчивость повышается за счет микрокапсулирования фазопереходного наполнителя. Получен материал, в котором капсулирование наполнителя (легкоплавкого сплава) позволило повысить диэлектрические свойства ТАМ.

Основные свойства разработанных и исследованных материалов приведены в таблице. Кроме включенных в таблицу, полимерные ТАМ обеспечивают температуры термостабилизации 20—34, 26—42, 47—75 °С с тепловым эффектом 60—80 кДж/кг.

Разработанные ТАМ на основе ВМС значительно различаются по областям применения. Они могут использоваться в термостатах, системах отопления и вентиляции зданий, в медицинской аппаратуре. Проведенные испытания доказали эффективность их использования для тепловой защиты и термостабилизации элементов РЭА, приборных отсеков. Разлагающиеся наполнители можно рекомендовать для снятия пиковых тепловых нагрузок. ТАМ многократного действия могут быть также рекомендованы для использования в элементах ограждающих конструкций зданий, в контейнерах для горячих напитков, для теплотерапии в медицине. Для всех описанных материалов разработаны составы, технологические приемы получения и нанесения на объекты.

Таблица 2 – Основные свойства теплоаккумулирующих материалов на основе ВМС

Тип ТАМ	Тип ФПВ	Свойства ТАМ								Примечание
		Температура фазового перехода, °С	Теплота фазового перехода, кДж/кг	Теплопроводность при 25 °С, Вт/(м·К)	Плотность, кг/м ³	Время отверждения, ч	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	Диэл. проницаемость	Напряже-ние пробоя, кВ/мм	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Бес-корпусной	Парафин	56±2	86±4	0,67	2520	24	2·10 ¹⁰	3,0	0,25	Максимальная температура эксплуатации 100 °С
		56±2	72±4	0,75	1170	24	—	—	—	
		56±2	72±4	1,09	1050	24	—	—	—	
		67±2 58±2	87±4	0,68	1160	24	6·10 ¹⁰	1,0	4,0	
			96±4	0,7	-	24	4·10 ¹⁰	6,0	14,0	
		63±2	60±4	0,7	—	24	2·10 ¹⁰	1,8	9,3	
		57±2	98±4	0,7	—	24	1·10 ¹⁰	1,4	0,3	
	Природные воски	106±2	85±5	0,65	1200	24	2·10 ¹⁰	3,2	0,3	
		79±2	80±5	0,63	1200	24	2·10 ¹¹	2,9	0,25	
		84±2	85±5	0,72	1200	24	2·10 ¹⁰	3,0	0,25	
		127±3	154	0,6	—	24	1·10 ¹⁰	3,0	0,3	

Пасты	Сплавы в эпоксидных капсулах	70±2	150 Дж/см ³	0,86	3170	—	2·10 ¹¹	2,2	0,3	Термостабилизация элементов РЭА
	Без ФПВ	— — — —	— — — —	2,8 1,8 1,5 1,1	— — — —	— — — —	6·10 ¹² 5·10 ¹² 3·10 ¹¹ 4·10 ¹²	2,6 2,6 7,8 6,0	2,0 2,0 0,25 0,30	Для обеспечения теплового контакта
Органогель	Полиэтиленгликоль	60±3	134	0,6	—	24	7·10 ⁷	1,01	—	Полностью отсутствует выпотевание ФПВ
		63±3	83	0,7	—	24	4·10 ⁹	6,0	—	
		70±2	96	0,7	—	24	2·10 ¹⁹	1,8	—	
		63±2	96	0,7	—	24	2·10 ¹⁹	1,8	—	
		57±2	98	0,7	—	24	1·10 ¹⁰	1,4	—	
Органогель	Полиэтиленгликоль и воск	1 пик 52±2	76	—	—	—	—	—	—	Термбстабилизация итеплозащита элементов РЭА
		2 пик 63±3	—	—	—	—	—	—	—	
		1 пик 52±6	80	—	—	—	—	—	—	
		2 ггик 100±7	—	—	—	—	—	—	—	
		58±5	103,6	—	—	—	—	—	—	

