

Классификация теплоаккумулирующих материалов, содержащих высокомолекулярные соединения

С.Г. Шабалина, В.Н. Данилин.

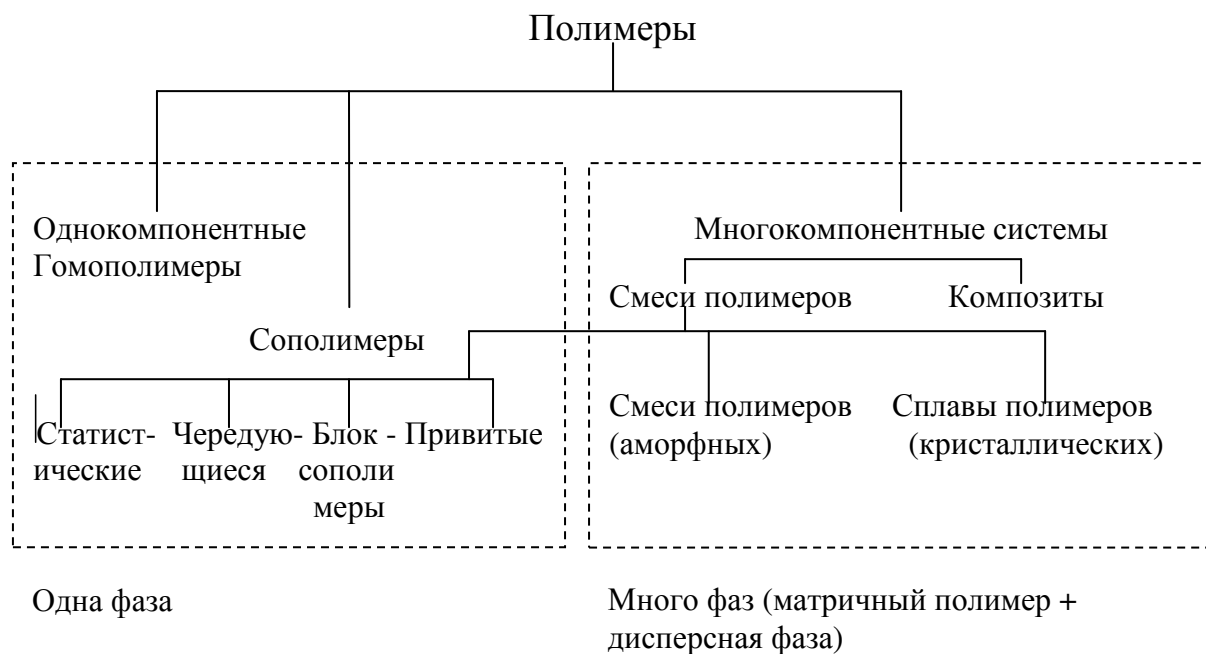
Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ)

В настоящее время для развития физической химии характерно интенсивное изучение фазовых равновесий в растворах полимерах и полимерных композициях на основе смесей полимеров. Это связано с тем, что практически во всех отраслях техники решаются вопросы создания новых материалов с заданными комплексами эксплуатационных и технологических свойств, для выпуска которых не требуется создание новых химических производств. Основной путь решения этой задачи – это создание полимерных композиций за счет смешения разнородных веществ, что позволяет придавать материалам новые свойства, расширять номенклатуру и сферу применения многокомпонентных композиционных систем. Обычно, наполнители композиционных материалов не изменяют в процессе эксплуатации фазовое состояние и вводятся для изменения теплофизических, реологических, механических свойств материалов. Особый класс материалов составляют композиции на основе кристаллических олигомеров, полимеров и их сплавов, а также полимерные композиционные материалы, содержащие полимерное связующее и фазопереходный наполнитель или наполнители, подверженные термодеструкции, как органической так и неорганической природы. В этом случае задача исследования и прогнозирования свойств еще более усложняется.

В настоящее время еще нет единой классификации, включающей в себя гомогенные и гетерогенные полимерные системы с компонентами, претерпевающими фазовые превращения, отсутствует и номенклатура последних.

В общем случае в основе классификации полимерных систем может лежать состав, методы получения, структура, области применения [1]. Согласно [2] все известные полимеры могут быть разделены так, как это сделано на схеме 1.

СХЕМА 1. Классификация полимеров и полимерных смесей [2]



На представлениях о строении полимерных цепей построен еще один вариант классификации (схема 2) [3, 4].

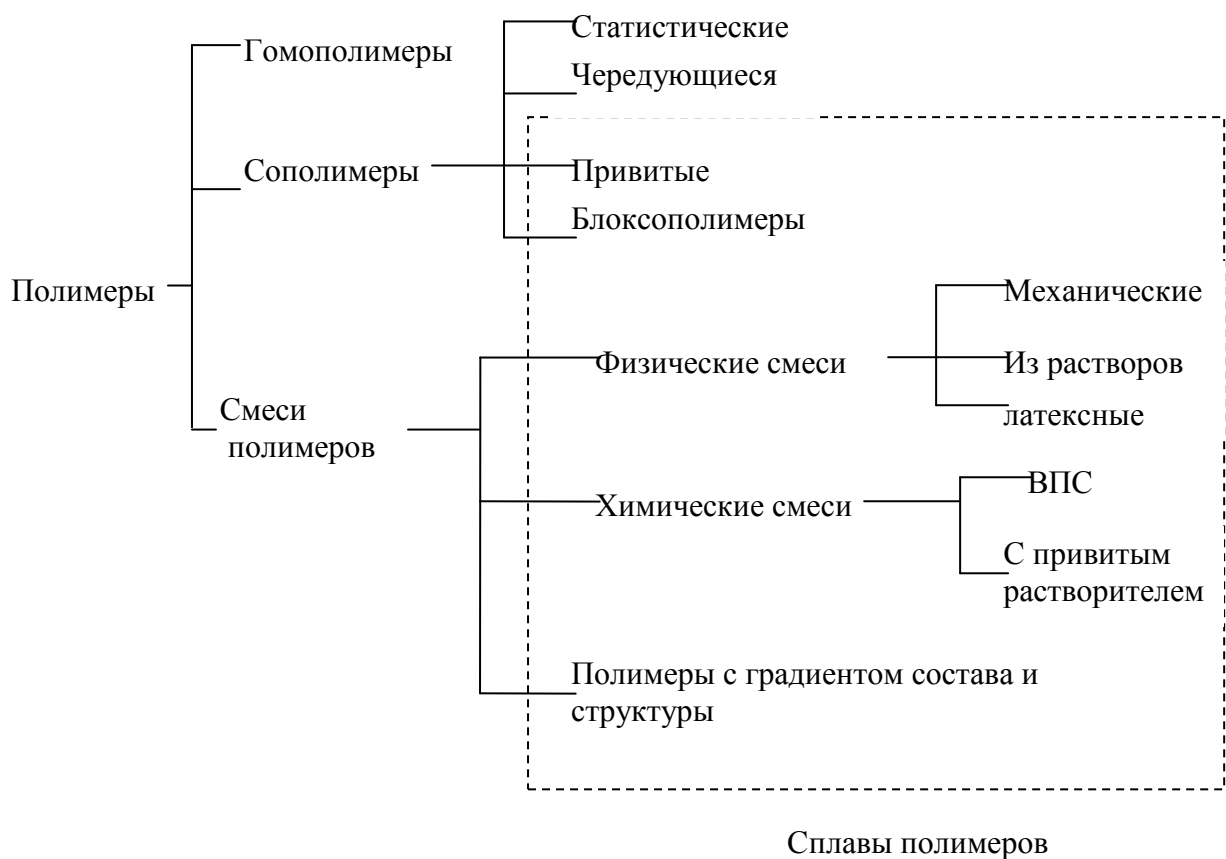
Сперлинг применил для классификации смесей полимеров топологический подход с использованием теории графов [5].

Известна также классификация многокомпонентных полимерных систем, построенная с использованием понятий теории групп.

Предложена классификация многокомпонентных полимерных систем, в основе которой лежат элементы, представляющие определенные типы полимерных систем (гомо-и сополимеры, полимерные сетки и смеси) [6].

Более сложные системы составляют из данных элементов путем их соединения посредством бинарных операций, таких, как сополимеризация, сшивание, смешение, образование взаимопроникающих сеток (ВПС) и т. д.

СХЕМА 2. Классификация полимеров на основе строения полимерных цепей



Более сложные системы составляют из данных элементов путем их соединения посредством бинарных операций, таких, как сополимеризация, сшивание, смешение, образование взаимопроникающих сеток (ВПС) и т. д. Такая классификация позволяет описать не только состав и метод получения полимерной системы, но и ее пространственное строение.

Как явствует из приведенных схем в настоящее время классификация полимеров не является жесткой, различие между смесями и сплавами полимеров не всегда четко очерчены.

Уи [7] определяет полимерные сплавы как материалы, состоящие, в пределах своей физической границы из тщательно перемешанных кристаллических полимеров, которые связаны между собой ковалентно; в смесях же полимеры частично либо полностью аморфны.

Часто [8] под смесью полимеров понимают любую однородную систему, состоящую из двух полимеров, не связанных между собой ковалентными связями.

Шен и Каваи [4] называют сплавами полимеров многокомпонентные полимерные системы, в которых компоненты сосуществуют на макромолекулярном уровне. Иногда используют более ограниченное определение сплавов полимеров, включающее в себя только смеси полимеров

Предметом нашего дальнейшего рассмотрения будут многокомпонентные полимерные системы, которые классифицируют как смеси и сплавы.

Как видно из приведенных данных, материалы, основной характеристикой которых является способность накапливать тепло за счет фазовых переходов или химических реакций, не рассматриваются как отдельный тип полимерных систем.

Полимерные материалы с теплоаккумулирующими свойствами могут быть классифицированы на основе представлений о способе накопления тепловой энергии, количестве компонентов в системе, структуре и т.д. Наиболее распространенным типом композиционных ТАМ является такой, в котором вещество с фазовым переходом любого типа диспергировано в полимерной матрице.[9,10].Они, как правило содержат теплопроводные добавки (алюминиевая пудра, нитрид бора), волокнистые наполнители для повышения механической прочности В качестве связующих используются каучуки различного типа, полиэфирные и эпоксидные смолы. Степень наполнения таких материалов составляет от 70 до 75 об. %. Такие материалы характеризуются механической прочностью и по способу применения относятся к ТАМ с самонесущими свойствами или бесконтейнерным ТАМ.

Большое количество смесей не обладает механической прочностью и . применяется для заполнения контейнеров. В кристаллогидраты солей или водно-солевые эвтектики водорастворимые полимеры вводят [10]в качестве загустителей, предотвращающих расслоение системы и повышающих вязкость расплавов и растворов фазопереходного вещества.

Высокомолекулярные соединения используются в качестве фазопереходных материалов как в чистом виде, так и в качестве компонентов многокомпонентных систем в смесях с низкомолекулярными веществами. В этом случае высокомолекулярные соединения изменяют температуру кристаллизации основного органического компонента, образуя вырожденную эвтектику, и повышают вязкость системы.

Особый вид ТАМ составляют органогели и гидрогели [10]. От обычных композиционных материалов они отличаются малым содержанием полимерных неплавких компонентов и высокими теплоаккумулирующими свойствами. Этот вид материалов может быть использован в бесконтейнерном варианте.

На основе ВМС разработан также ряд эмульсионно-суспензионных теплоносителей. Они сохраняют стабильность свойств при условии размеров частиц дисперсной фазы не более 10 нм [10]

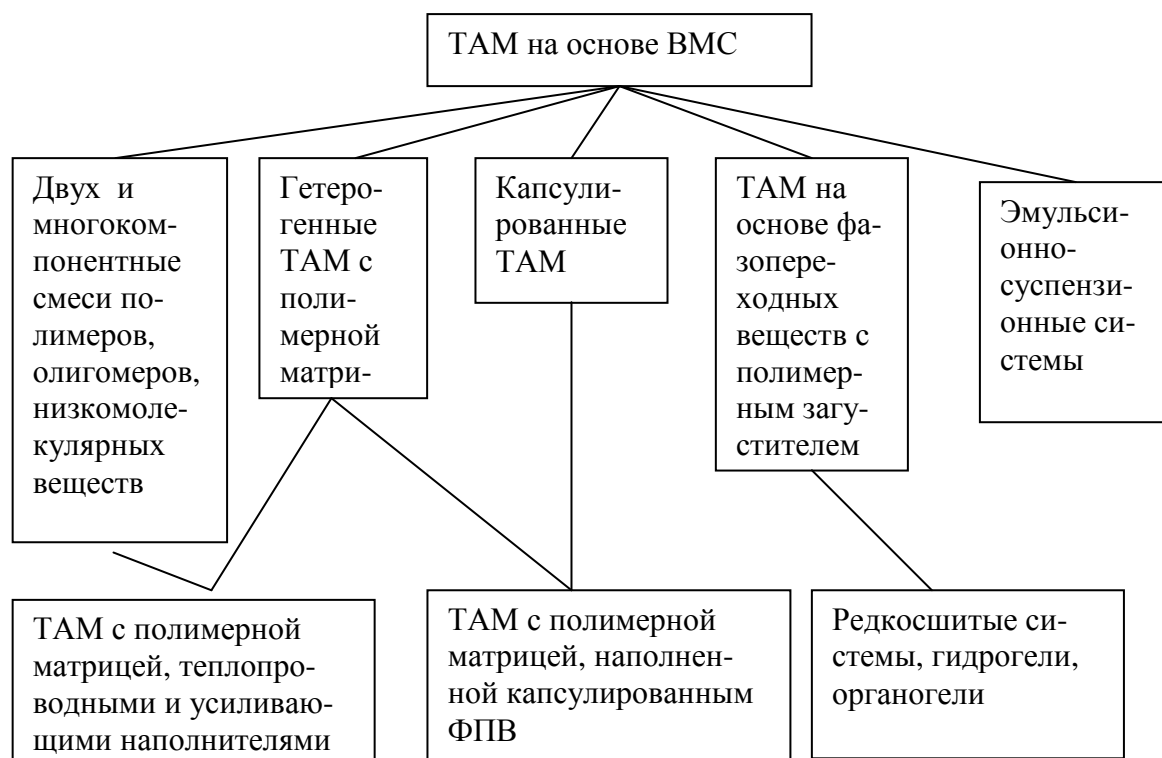
Высокомолекулярные соединения используются также для микрокапсулирования фазопереходных веществ. Капсулированные вещества используются как для заполнения контейнеров, так и в качестве наполнителей для материалов с самонесущими свойствами [10].

Исходя из этих представлений многокомпонентные ТАМ на основе высокомолекулярных соединений можно классифицировать следующим образом (схема 3)

Классифицировать теплоаккумулирующие материалы можно на основе процессов, обеспечивающих эффективный теплоотвод. Такие процессы могут быть обратимыми и необратимыми. В основном это:

- поглощение тепла за счет теплоемкости;
- поглощение тепла за счет фазовых переходов 1-го рода;
- перестройки кристаллической структуры в твердой фазе;
- поглощение тепла в процессе плавления;
- поглощение тепла в процессе испарения;
- поглощение тепла за счет химической реакции разложения.

СХЕМА 3.- Классификация композиционных теплоаккумулирующих материалов на основе высокомолекулярных соединений.



Вид теплопоглощающего процесса определяется свойствами наполнителя и связующего. При этом в одном материале могут сочетаться разные виды таких процессов. Обратимые фазовые переходы обеспечивают поглощение от 60 до 250 кДж/кг тепла. В процессе эндотермической химической реакции поглощается от 1000 до 4000 кДж/кг тепла.

По типу основного процесса все материалы делятся на ТАМ многоразового применения и ТАМ разового действия. С учетом этих представлений на основании классификации полимерных многокомпонентных систем нами предложена классификация полимерсодержащих теплоаккумулирующих материалов, как показано на схеме 4.

В рамки предложенной классификации входят многокомпонентные системы, полученные методом смешения или в результате химического взаимодействия. Полученные системы могут быть гомогенными (растворы ВМС в теплоаккумулирующем веществе, сплавы) и гетерогенными. (дисперсии одного вещества в другом.) При этом дисперсионной средой чаще всего яв-

ляется полимерная матрица, а дисперсной фазой – низко- или высокомолекулярное теплопоглощающее вещество, и инертные наполнители. Таким образом, спектр композиционных теплоаккумулирующих материалов весьма велик и неоднороден по физико-химическим свойствам. Свойства таких материалов следует рассматривать как в рамках теории растворов, так и на основе представлений о термодинамической совместимости компонентов и термодинамическом состоянии границы раздела фаз в многокомпонентных системах..

СХЕМА 4 – Классификация теплоаккумулирующих материалов , содержащих высокомолекулярные соединения



ЛИТЕРАТУРА

1. Ore O. *Graphs and their Users*. N.-Y., Random House, 1963;
2. Sperling L.N. //Presented at the American Chemical Society Meeting. Atlantic City, NEW Jersey, September, 133 1974.
3. Nagarian S. —Proc. Roy. Austral. Chem. Inst, 1977, v. 44, № 6, p. 151.
4. Shen M., Kawai H. — *AIChE J.*, 1978, v. 24, № 1, p.1.
5. Sperling L.N (ed.) — In: *Recent Advances in Polymer Blends, Graphs and Blocks*. N. Y., Plenum, 1973.
6. Sperling L.N, Corwin E. M. —*Multiphase Polym. Symp. 175th Meet.*. Amer. Chem. Soc. Anaheim., Calif., 1978, Washington. D C., 1979, p. 609—630.
7. Yu A. J. *Concept of Compability in Polymer Blendos in Multi-component Polymer Systems* .-Symp. Amer. Chem. Soc., 1971, p. 99.
8. Мэнсон Дж, Сперлинг Л., *Полимерные смеси и композиты* М.: Химия, 1979, 440 с.
9. Данилин В.Н. *Физико-химические основы аккумуляирования тепла и холода*. -Технология Сер. Конструкции из композиционных материалов. Теплоаккумулирующие материалы/Всероссийский научно-исследовательский институт межотраслевой информации. Государственный ракетный центр “КБ им. Академика В.П. Макеева.” Научно-производственное объединение прикладной механики. 1995. Вып.3-4, с.3-6.
10. Данилин В.Н., Шабалина С.Г. *Теплоаккумулирующие материалы на основе высокомолекулярных соединений* Технология Сер. Конструкции из композиционных материалов. Теплоаккумулирующие материалы/ Всероссийский научно-исследовательский институт межотраслевой информации. Государственный ракетный центр “КБ им. Академика В.П. Макеева.” Научно-производственное объединение прикладной механики. 1995. Вып.3-4, с.20-24.