

## **Теплоаккумулирующие материалы на основе фазопереходных веществ природного происхождения**

Шабалина С.Г., Данилин В.Н., Боровская Л.В

*Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ)*

С целью дальнейшего использования восков - при разработке новых ТАМ нами были исследованы воска растительного и животного происхождения: карнаубский, канделильский, буроугольный, семеновский, технический, церезин, озокерит и торфяные воска.

Температуру и энтальпию плавления определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСМ-2М по стандартной методике при скорости сканирования 8 град/мин. Ошибка воспроизводимости составила 3 %.

Как показали эксперименты, энтальпия плавления и температурный интервал плавления восков изменяются в довольно широких пределах: по энтальпии от 54 кДж/кг у торфяного воска до 175 кДж/кг у канделильского; по температуре от 46 °С у торфяного воска до 89 °С у буроугольного воска. Диапазон температур достаточно широк, поэтому каждый из восков представляет интерес как основа для ТАМ.

С точки зрения химического строения воска представляют собой смесь из сложных эфиров высокомолекулярных кислот и спиртов. Нам представилось возможным исследовать связь между строением молекулы воска и величиной его энтальпии плавления. Это могло бы определить путь модифицирования восков с целью получения более энергоёмких материалов. Для этого воска исследовались параллельно на дифференциальном сканирующем микрокалориметре и ИК-спектрофотометре. Из восков приготавливались мицеллы одинаковой концентрации в четыреххлористом углероде.

Специфичность ИК-спектра заключается в том, что поглощение излучения зависит не только от всей молекулы в целом, но и от наличия в ней

определенных групп атомов и даже отдельных связей между атомами. В тех случаях, когда колебания некоторой группы атомов слабо связаны с колебаниями остальной части молекулы, их частота определяется только строением группы атомов и характером связи и мало зависит от окружающих атомов и связей. Поэтому в спектрах поглощения различных молекул, содержащих такие группы атомов или связи, будут присутствовать одна или несколько одинаковых полос, соответствующих колебаниям указанной группы атомов или связи, это так называемые характеристические полосы.

Установление характеристических частот позволяет определить по спектру присутствие в молекуле определенных групп. С помощью спектрофотометра мы определили присутствие в мицеллах таких функциональных групп, как: карбонил, гидроксил, насыщенные эфирные группы, третичные радикалы.

Спектральному анализу подвергались также и сухие остатки восков, полученные при фильтрации растворов восков, параллельно определялась их энтальпия плавления. Спектрограммы осадков представляли собой картину абсолютно идентичную спектрограммам мицелл, т.е. содержали характеристические полосы, свидетельствующие о наличии тех же функциональных групп, что и у мицелл.

Анализ полученных результатов показал следующее: энтальпии плавления сухих восков, прошедших обработку четыреххлористым углеродом, оказались выше. Видимо, это объясняется наличием примесей в сырых восках, на что показывают и сдвинутые точки плавления.

Таблица 1 – Характеристики природных и синтетических восков

Наименование вещества	Температура плавления, °С	Удельная энтальпия плавления, кДж/кг
Карнаубский воск	62,9-72,0	115,3
Канделлильский воск	60,0-68,0	175,2

Продолжение таблицы 1.4.

Наименование вещества	Температура плавления, °С	Удельная теплота фазового перехода, кДж/кг
Семеновский воск (перекристаллизованный)	76,1-87,6	167,3
Технический воск	72,6-87,2	146,9
Буроугольный воск	73,9-89,0	138,8
Торфяной воск	46,0-69,0	54,0
Торфяной воск модифицированный	66,0-77,0	59,6
Торфяной воск обессмоленный	77,0-82,0	75,7
Озокерит	56,5-76,0	140,6
Вощина	46,0-54,0	100,4

Расшифровка спектрограмм показала сложную корреляционную зависимость энтальпии плавления и перечисленных функциональных групп.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Энтальпия плавления тем больше, чем больше свободных гидроксильных групп содержат молекулы воска. В такой же зависимости находится энтальпия плавления и содержание групп карбоксила карбоновых кислот, сложноэфирных группировок и третичных радикалов.

Это объясняется тем, что третичные радикалы и насыщенные сложноэфирные группировки, имея разветвленный скелет, образуют сильные внутримолекулярные и межмолекулярные связи, для разрушения которых необходима большая энергия, чем при разрушении связей в молекулах с линейным углеводородным скелетом. Отсюда - большая скрытая внутренняя энергия молекулы. Следовательно, один из путей модифицирования природных олигомеров - введение в молекулу третичных радикалов, карбоксила, что повысит энергосодержание молекулы.

На основе восков разработаны композиционные теплоаккумулирующие материалы. Они содержат в качестве ФПВ реакционноспособные олигомеры, способные вступать в химические реакции с эпоксидной смолой. Это позволяет получить более высокую степень наполнения по сравнению с традиционными композиционными ТАМ. Рецептуры ТАМ приведены в таблице 2

Таблица 2 Рецептуры теплоаккумулирующих материалов

Номер рецептуры	Связующее	мас. Доля, %	Наполнители	Мас. Доля, %
1	СКТНФ	10	Воск «Romonta»	52
	ЭД-20	15	Алюминиевая пудра	20
	Спен	3		
2	СКТНФ	10	Семеновский воск	47
	ЭД-20	20	Алюминиевая пудра	20
	ОС-20	3		
3	ЭД-20	20	Карнаубский воск	53
			ПЭГ-115	20
			Аэросил	7
4	ЭД-20	15	Карнаубский воск	53
			ПЭГ-115	25
			Аэросил	7
5	ЭД-20	10	Карнаубский воск	62
			ПЭГ-115	20
			Аэросил	8

Материалы содержат массовую долю ЭД-20 от 10 до 25 %, загустителя от 8 до 20 %. Максимальное содержание воска в композициях составляет 82 мас. %. Все материалы могут быть изготовлены на месте использования, разработаны технологические приемы их получения. Изделия формуются непосредственно на платах или на термостабилизируемой поверхности и отверждаются по месту изготовления. Температура изготовления и нанесения на объекты не превышает 110°C. При нагревании при 140°C в течение 8 часов изделия из них сохраняют форму и теплофизические свойства.

Свойства ТАМ приведены в табл. 3

Таблица 3 Эксплуатационные свойства материалов, содержащих природные воски

Номер рецептуры	Температура плавления °С	Теплота плавления кДж/кг	Потери ФПВ при 130 °С, мас. %	Плотность, $\rho * 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	Теплопроводность Вт/(м.К)	Температура нанесения на объекты, °С
1	70-88	63	0,5	1,23	0,8	90
2	72-83	60	0,1	1,2	0,6	90
3	55-82	49	0,2	1,2	0,32	90
4	50-82	68	0,1	1,3	0,25	90
5	50-70	100	0,1	1,2	0,30	90

Использование в ТАМ каучуков и эпоксидных связующих позволяет повысить адгезию к материалам, на которые наносится ТАМ, повысить его эластичность и придать материалам устойчивость к воздействию низких температур, характерную для силиконовых каучуков. Эксперименты показали, что адгезия повышается с 4 баллов до 3 по методу решетчатых надрезов.. Отвержденные материалы подвергались 10 циклам плавление-кристаллизация. Потери массы при этом не происходят, сохраняется адгезия к текстолитовой подложке.

Проведенные исследования показали, таким образом, что природные воски являются не только эффективными теплоаккумулирующими материалами, но и перспективны для использования в качестве наполнителей композиционных ТАМ многократного действия.