

Сплавы полиэтилена с низкомолекулярными органическими веществами для теплоаккумулирующих материалов

Шабалина С.Г., Данилин В.Н., Евдокимов Р.М., Несмелов А.В., Кусов В.Т.

Кубанский государственный технологический университет

Целью работы является получение смесей полиэтилена с пентадеканом, гептадеканом, октадеканом, генэйкозаном, жирными кислотами и изучение их температур плавления, удельных теплот фазовых переходов и эксплуатационных свойств сплавов для определения применимости в качестве теплоаккумулирующих материалов. Расширение области применения полимеров в качестве теплоаккумулирующих материалов требует достаточной осведомленности не только об их термодинамических свойствах, но и о стабильности этих свойств. Поэтому при определении температуры и теплоты плавления полиэтиленов образцы подвергались 10-15 циклам нагрев-охлаждение. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полиэтиленов базовых марок

Марка полиэтилена	Температура фазового перехода,		Теплота фазового перехода, кДж/кг
	°С	К	
НД-216	127,0	400	172,6
ВД-276	119,0	392	179,9
277 -базовая	134,5	307,5	222,3
276 базовая	138,0	411	300,8
273 базовая	133,0	406	205,9
273-базовая	127,5	400,5	226,8
216 базовая.	127,0	400	155,8

Эксперимент показал, что полиэтилены имеют температуру плавления 110-138 °С и тепловой эффект фазового перехода от 56 кДж/кг до 300 кДж/кг. Теплота фазового перехода у полиэтиленов изменяется пропорционально содержанию кристаллической фазы, т.е. зависит от степени кристал-

личности полимера, которая, в свою очередь, зависит от предыстории образца. В эксперименте применялись полиэтилен базовой марки 273 (Буденновский химический комбинат), гептадекан квалификации Ч (ТУ 6-09-3660-74) и пентадекан квалификации ХЧ (МРТУ 6-09-4664-87)

Сплавы получали путем смешения компонентов при нагревании на песчаной бане до получения однородного материала. Были получены смеси ,содержащие 1,5,10 и 30 мас. % н-парафина . Исследования температур плавления и удельных теплот фазовых переходов проводились на дифференциально-сканирующем калориметре ДСМ-2М .Массы навесок брались в пределах 0,04-0,26 г .Сканирование проводилось при равномерном нагреве со скоростью 8 градусов в минуту(с целью приближения к равновесному состоянию).В качестве эталонного вещества при калибровке микрокалориметра использовался индий , а также пальмитиновая кислота с известными температурами плавления. На рисунке 1 представлена типичная кривая фазового перехода полиэтилена.

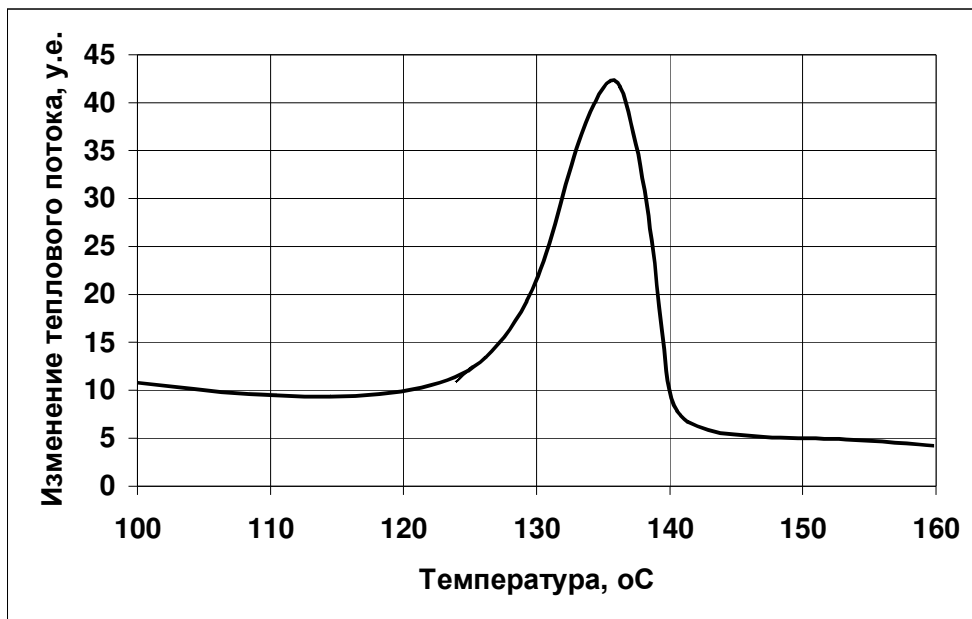


Рисунок 1.- Термограмма плавления полиэтилена.

Потери фазопереходного вещества определяют по разнице массы образца до и после нагрева в термошкафу при температуре 70 °C. Определение массы проводили через каждые 10 минут до постоянной величины .

На рисунке 2 представлена термограмма сплава .

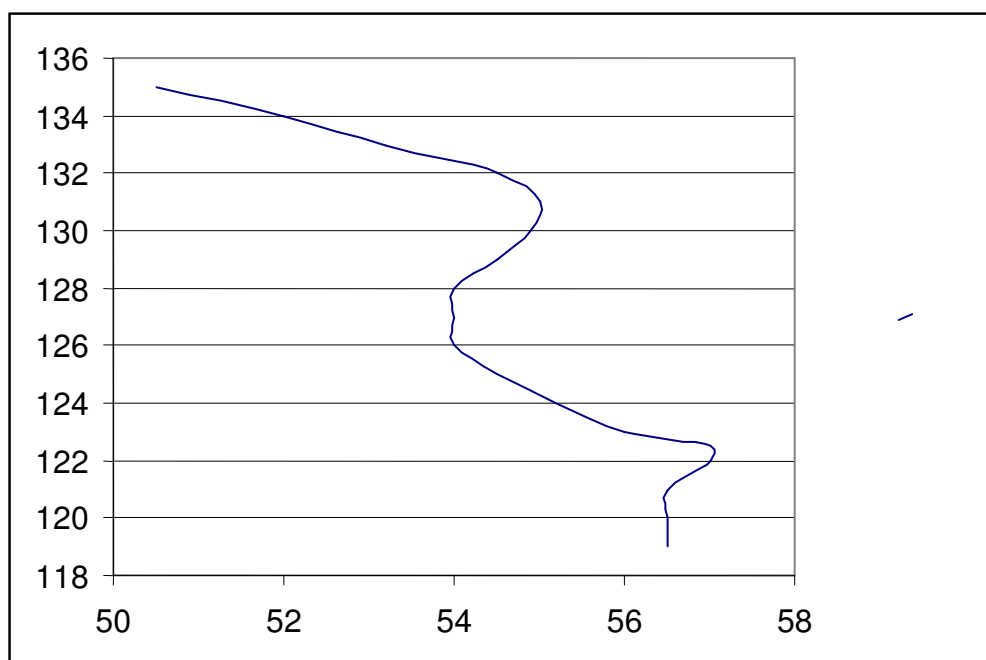


Рисунок 2 Термограмма сплава полиэтилена с н-парафинами

Результаты исследования приведены в таблице 2

Таблица 2.. Температуры плавления смесей полиэтилен- пентадекан и полиэтилен -гексадекан

Массовая доля низкомолекулярного вещества, %	Объемная доля низкомолекулярного вещества	Экспериментальная температура смеси полиэтилен- пентадекан,				Экспериментальная температура смеси полиэтилен- гексадекан			
		плавления		кристаллизации		плавления		кристаллизации	
		°C	К	°C	К	°C	К	°C	К
1	0,01	93	366	92	365	98	371	97	370
5	0,06	97	370	96	369	100	373	99	372
10	0,13	104	377	102	375	102	375	101	374
30	0,34	110	383	108,5	381,5	107	380	105	379

На рисунках 3 и 4 приведены диаграммы плавкости систем в указанном интервале концентраций компонентов

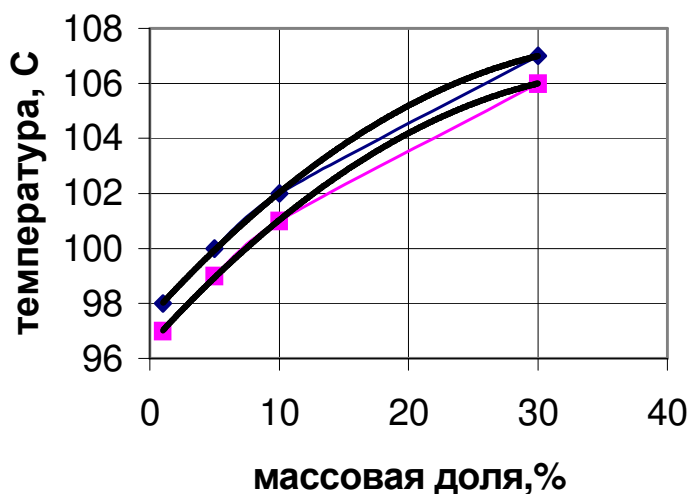


Рисунок 3 Зависимость температуры фазового перехода смеси от массовой доли пентадекана ($T_{пл} = -0,0068x^2 + 0,5195x + 97,515$ – зависимость температуры плавления от содержания пентадекана, $T_{кр} = -0,0068x^2 + 0,5195x + 96,515$ – зависимость температуры кристаллизации от содержания пентадекана)

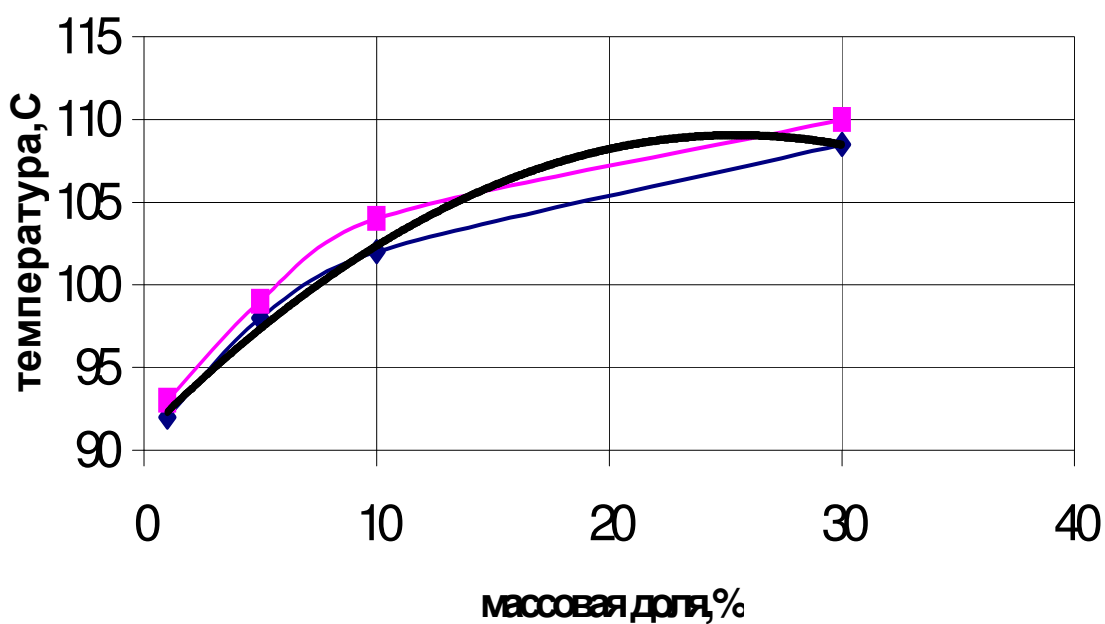


Рисунок 4 Зависимость температуры фазового перехода смеси от массовой доли пентадекана ($T_{пл} = -0,028x^2 + 1,4244x + 90,919$)

Полные диаграммы плавкости приведены на рис.5

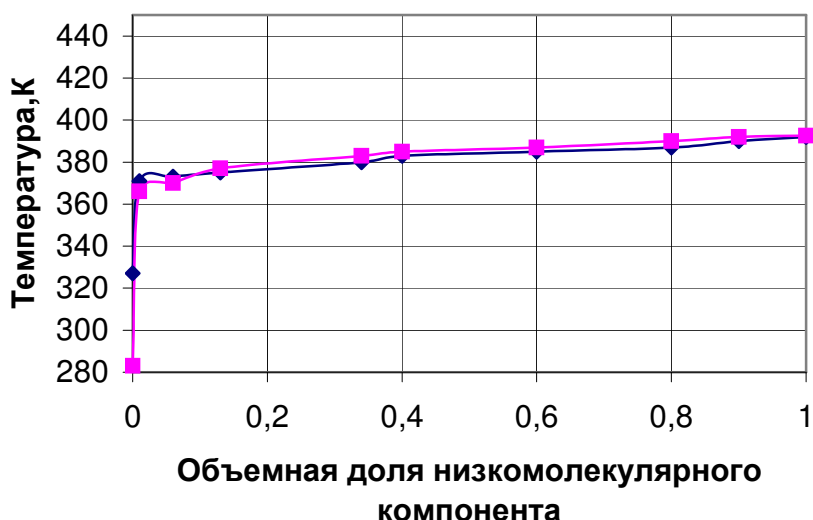


Рис.5 Линии ликвидус смесей n-парафинов (пентадекан и гептадекан) с полиэтиленом базовой марки 273

Смеси полиэтилен-октадекан и полиэтилен-генэйкозан получали смешением компонентов, при нагревании до 130 °С. Навески образцов помещались в калориметр и подвергались нагреву со скоростью 8 °/мин. Полученные данные по температурам плавления смесей представлены в таблице 4 .

По полученным данным можно рекомендовать к использованию в качестве фазопереходного материала составы с содержанием полиэтилена 5-30 мас. %.

Таблица 3. Температуры плавления смесей полиэтилен- октадекан и полиэтилен-генэйкозан

Объемная доля низкомолекулярного вещества	Экспериментальная температура плавления смеси полиэтилен-октадекан	Экспериментальная температура плавления смеси полиэтилен- генэйкозан
0,01	не опред.	398,3
0,1	393	394
0,2	390	391
0,3	387	388
0,4	384	385
0,5	383	383
0,7	378.	379,5
0,8	376	378
0,9	376	372

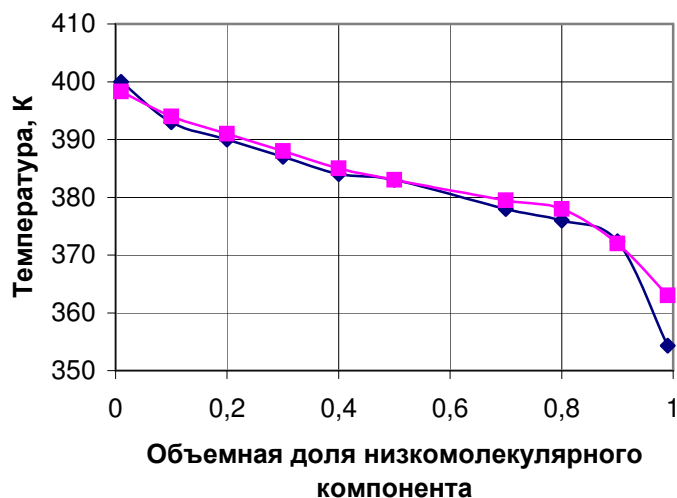


Рис. 6 Линии ликвидус смесей n-парафинов (октадекан и генэйкозан) с полиэтиленом базовой марки 273

Методом ДСК были изучен характер плавления и кристаллизации сплавов полиэтилена с парафинами марок В₃ и В₄, со стеариновой кислотой, полиэтилена с полиоксиэтиленами различной молекулярной массы. Установлено, что при содержании парафинов от 10 до 80 мас. %, стеариновой кислоты от 10 до 90 мас. %, полиоксиэтиленов от 10 до 90 мас. % в сплавах наблюдается два эндотермических эффекта фазовых переходов, температуры которых не соответствуют температурам плавления исходных веществ. Все системы образуют вырожденную эвтектику. Сплав полиэтилена с парафиновыми углеводородами или жирными кислотами представляет собой высококонцентрированную гельструктуру. Полиэтилен образует не плавящуюся до 130 – 150 °С высокодисперсную сетчатую структуру, в ячейках которой находится фазопереходное вещество, не выпотевающее из сплава при температурах выше температуры плавления парафиновых углеводородов или жирных кислот, но ниже 110 ± 10 °С, т.е. до температур ниже размягчения полиэтилена. Механические свойства сплавов аналогичны механическим свойствам полиэтилена. Верхний предел количеств фазопереходного вещества в сплаве ограничен механической прочностью сплава, а нижний предел коли-

чества фазопереходного вещества ограничен тепловой емкостью сплава, который должен обеспечивать достаточно большое время термостабилизации. .
 Результаты изучения потери массы приведены в таблице 4

Таблица 4. Изменение массы образца сплава при температуре 130°C

Вид н-парафина	Массовая доля полиэтилена, %	Время, мин	Масса образца ,г	Изменение массы, %
Пентадекан	10	0	0,1254	0,00
		10	0,0822	34,45
		20	0,0704	43,86
		30	0,0435	65,31
		40	0,0393	68,66
	30	0	0,1230	0
		10	0,1185	3,65
		20	0,1177	4,31
		30	0,1080	12,19
		40	0,1070	13,01
Гептадекан	10	0	0,1131	0
		10	0,098	13,35
		20	0,0897	20,69
		30	0,0669	40,85
		40	0,0595	47,39
	30	0	0,2563	0
		10	0,2519	1,71
		20	0,25	2,45
		30	0,2455	4,21
		40	0,2444	4,64

На рисунках 6 и 7 представлена динамика изменения массы образца, которая характеризует удерживающую способность полимера. Аналогичная зависимость наблюдалась и в случае октадекана и генэйкозана. Результаты позволяют рекомендовать в качестве ТАМ композиции, содержащие 30 мас % н-парафина. Увеличение содержания низкоплавкого компонента выше 70 мас. % нецелесообразно, т.к. связано с высокими потерями этого вещества при плавлении и повторной кристаллизации.

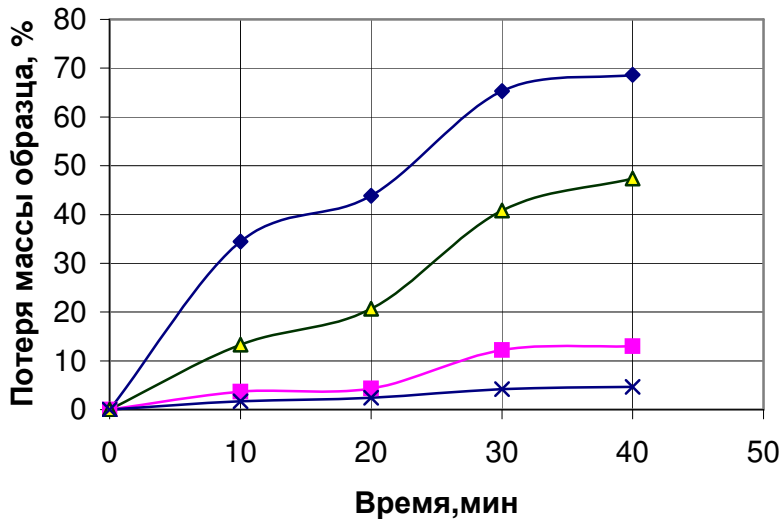


Рисунок 6. Потери массы образца при выдержке при температуре 100°C:
 гептадекан – полиэтилен (30 мас %)
 пентадекан – полиэтилен (30 мас %)
 гептадекан – полиэтилен (10 мас %)
 пентадекан – полиэтилен (10 мас %)

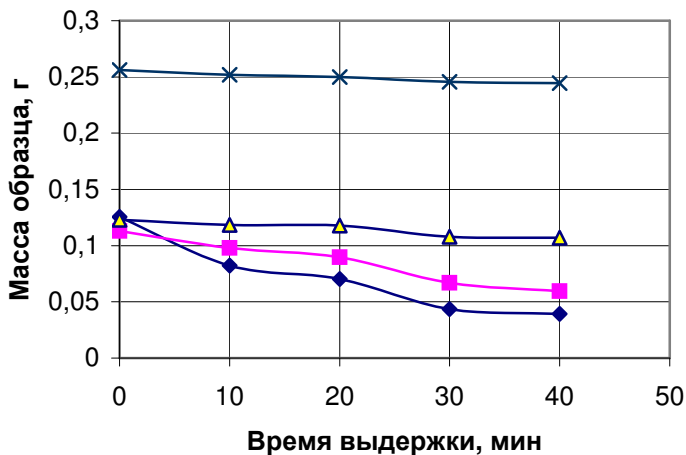


Рис. 7. Изменение массы образца при выдержке при температуре 100 °С

Сплавы на основе полиолефинов могут быть использованы как наполнители для материалов композиционного типа, так и в качестве ТАМ с двумя температурными интервалами термостабилизации. С учетом полученных результатов были приготовлены сплавы полиэтилена и полипропилена со стеариновой кислотой, парафином и полиэтиленгликолем ПЭГ-115. Свойства сплавов, перспективных для использования в теплоаккумулирующих системах, приведены в таблице.5

Таблица 5 Физико-химические свойства сплавов на основе полиэтилена

Состав материала	Температура плавления низкомолекулярного компонента, °С	Температура плавления высокомолекулярного компонента, °С	Теплота эндотермического эффекта, кДж/кг		Температура потери механической прочности, °С
			Плавления низкоплавкого компонента	Плавления высокоплавкого компонента	
Стеариновая к-та-75 Полиэтилен 273-25	66-72	120-128	134	250	128
Стеариновая к-та-75 Полипропилен -25	68-72	140-150	100	180	150
Парафин В ₄ -75 Полиэтилен 273-25	56-58	120-123	100	190	123
Парафин В ₄ -30 Полиэтилен 273-70	46-65	120-123	62	110	123
Парафин В ₄ .30 Полиэтилен 273-70	46-65	120-123	76	170	123
Парафин В ₄ -50 Полиэтилен -50	46-65	120-123	92	170	130
Полиоксиэтилен- полиэтилен	50-72	128-135	120	300	130

Потери массы при плавлении для материалов, приведенных в таблице 5, не превышают 0.5-3 мас. %. Сплавы на основе полипропилена характеризуются меньшей суммарной тепловой емкостью, чем сплавы на основе полиэтилена. Плотность материалов не превышает 0,87 – 0,92 г/см³. Все полученные сплавы могут применяться для изготовления теплоаккумулирующих изделий методом литья.

Сплавы полиэтилена с н-парафинами использованы в термобигуди, которые выполнены в виде рифленого полого цилиндра из сплава парафина (30 – 50 мас.%) и полиэтилена (остальное количество). Использовать предлагает-

ся полиэтилен с температурой начала размягчения не ниже 120°C , а парафин – с температурой фазового перехода не ниже 45°C .