

УДК 536.2(031)

Т.Н. Теряева

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕМИКСА

Расчёт теплофизических и термохимических процессов, протекающих при отверждении реактопластов, в т. ч. и премиксов, предполагает знание теплофизических характеристик (ТФХ) материала и их зависимости от параметров внешней среды [1]. Для термореактивных материалов, переработка которых сопровождается химической реакцией отверждения, приводящей к изменению структуры и свойств материала, необходимо также знать изменение ТФХ для неотверждённого и отверждённого материала. Поскольку в процессе хранения реактопластов химическая реакция также протекает, но с меньшей скоростью, что приводит к изменению свойств материала, необходимо исследование влияния срока хранения на ТФХ.

Премикс марки ПСК-5Н (МРТУ 6-11-96-74, ТУ 6-48-0204983-9-90) относится к маркам, которые могут перерабатываться как прессованием, так и литьём под давлением. Выбор только одной марки материала обусловлен тем, что качественная картина процессов, протекающих при формировании, одинакова для всех марок, а для установления влияния параметров внешней среды на

ТФХ желательно исключить влияние изменения состава материала. Конкретный выбор марки премикса – ПСК-5Н – обусловлен тем, что она наиболее пригодна для литья под давлением из выпускаемых в промышленном масштабе марок.

Состав и свойства премикса ПСК-5Н приведены в [2].

Определение ТФХ проводилось комплексным термографическим методом [3]. Определение коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ), характеризующего способность материала проводить тепло, осуществлялось в стационарном режиме, коэффициента температуропроводности ( $a$ ), характеризующего скорость изменения температуры в теле, – в нестационарном. Коэффициент объёмной теплоёмкости ( $C\gamma$ ), характеризующий способность материала к поглощению тепловой энергии,

$$(C\gamma) = \lambda/a.$$

Ошибка эксперимента не превышала 5%.

Исследование свойств неотверждённого материала проводилось в интервале температур 20–70°C, в котором отверждение связующего практи-

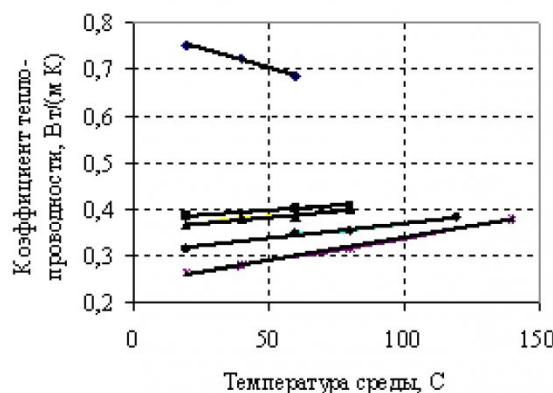


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры среды

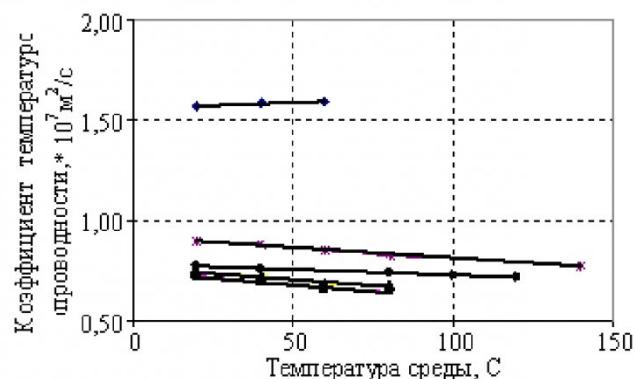


Рис. 2. Зависимость коэффициента температуропроводности от температуры среды

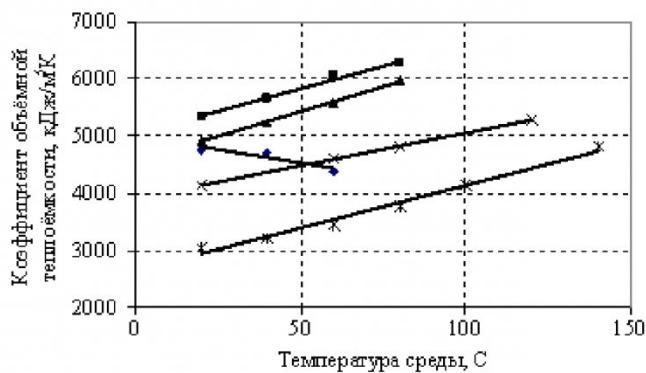


Рис. 3. Зависимость коэффициента объёмной теплоёмкости от температуры среды

Таблица 1. Влияние температуры отверждения на ТФХ премикса

Температура отверждения, °C	$\lambda$ , Вт/(м·К)		$a$ , м <sup>2</sup> /с		$c\gamma$ , КДж/(м <sup>3</sup> ·К)	
	$Y_0$	$b$	$Y_0$	$b$	$Y_0$	$b$
Неотверждённый	0,788	-0,0017	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$6,94 \cdot 10^{-11}$	4979	-8,897
80	0,376	0,376	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$-1,31 \cdot 10^{-10}$	5024	16,12
95	0,356	0,356	$7,69 \cdot 10^{-8}$	$-1,19 \cdot 10^{-10}$	4542	17,8
120	0,304	0,304	$7,85 \cdot 10^{-8}$	$-5,44 \cdot 10^{-11}$	3921	11,27
150	0,243	0,243	$9,25 \cdot 10^{-8}$	$-1,09 \cdot 10^{-10}$	2637	15,04

чески не протекает, так инициатор отверждения (перекись бензоила) не разлагается.

Графики зависимости ТФХ премикса от температуры окружающей среды приведены на рис. 1-3.

Как видно из графиков, ТФХ неотверждённого материала незначительно изменяются с повышением температуры, причём  $\lambda$  и  $c\gamma$  уменьшаются,  $a$  – возрастает. Это связано с тем, что в данном интервале температур химическая реакция не протекает, и отмечаемые изменения связаны с изменением кинетической подвижности макромолекул полимера с изменением температуры.

Отверждение полимера приводит к образованию пространственной структуры полимера, что приводит к обратной зависимости ТФХ от температуры окружающей среды –  $\lambda$  и  $c\gamma$  возрастают,  $a$  – уменьшается с ростом температуры. Температура отверждения также влияет на структуру полимера, и, соответственно, на ТФХ. С увеличением температуры отверждения уменьшаются значения  $\lambda$  и  $c\gamma$ ,  $a$  – возрастает, что свидетельствует о снижении подвижности сегментов макромолекул полимера.

ТФХ отверждённого премикса прямо-

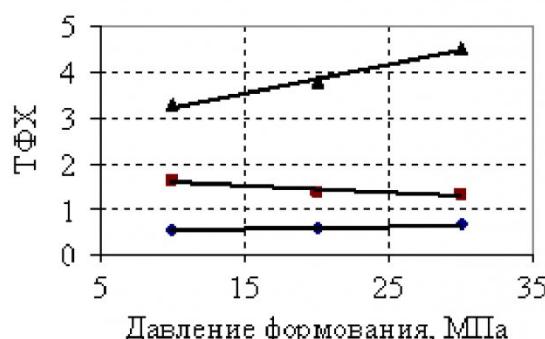


Рис. 4. Зависимость ТФХ премикса от давления формования: ♦ – теплопроводность, Вт/(м·К); ■ – температуропроводность,  $\times 10^7$  м<sup>2</sup>/с; ▲ – объёмная теплоёмкость,  $\times 10^{-3}$  кДж/(м<sup>3</sup>·К)

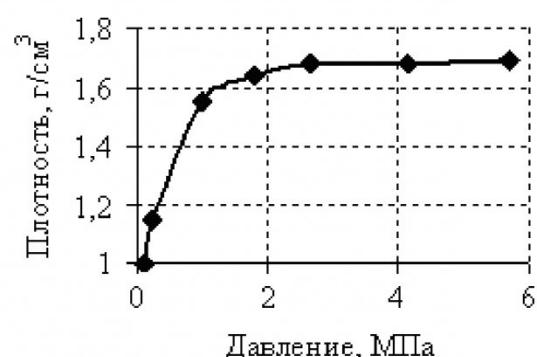


Рис. 5. Зависимость плотности неотверждённого премикса от давления.

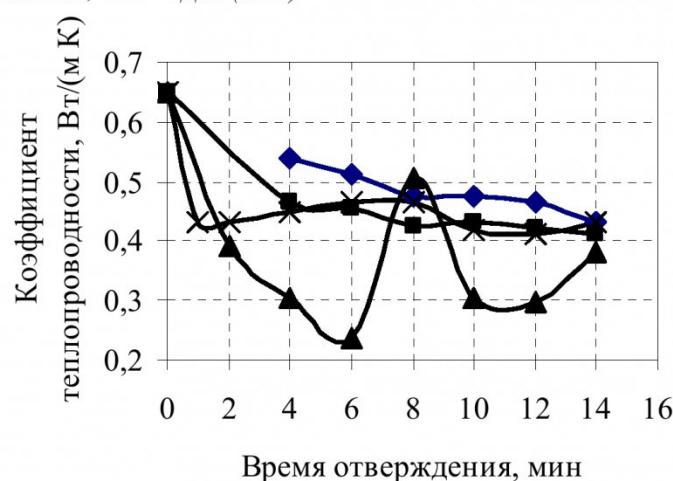


Рис. 6. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры и продолжительности отверждения..♦ – температура отверждения 100 °C, температура опыта 80 °C; ■ – температура отверждения 100 °C, температура опыта 20 °C ; ▲ – температура отверждения 130 °C, температура опыта 20 °C; × - температура отверждения 160 °C, температура опыта 20 °C.

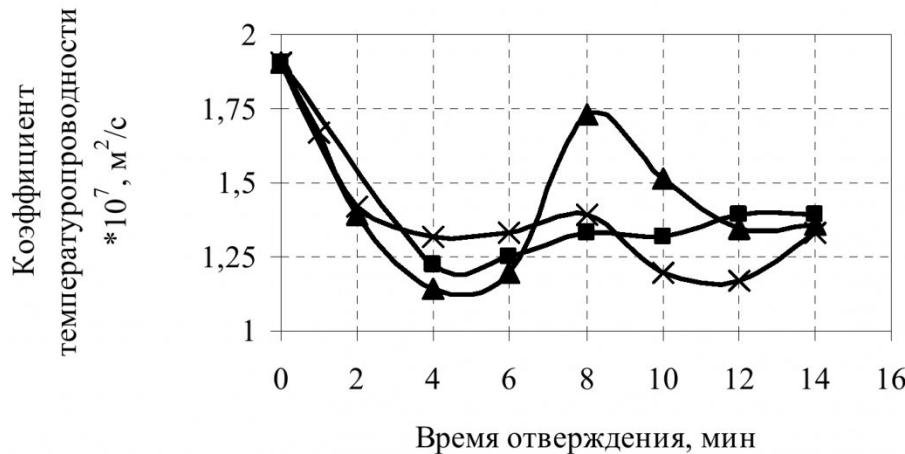


Рис. 7. Зависимость коэффициента температуропроводности от температуры и продолжительности отверждения (температура опыта 20 °C).: ■ – температура отверждения 100 °C; ▲ – температура отверждения 130 °C.; × – температура отверждения 160 °C.

пропорциональны температуре, что характерно для этого класса материалов [2]. Эта зависимость описывается уравнением прямой линии:

$$Y = Y_0 + b(T - 20).$$

Эмпирические коэффициенты этого уравнения ( $Y_0$ ,  $b$ ) представлены в табл. 1.

Зависимость ТФХ неотверждённого премикса от давления представлена на рис. 4.

Полученные зависимости удовлетворительно описываются линейными уравнениями:

$$\begin{aligned} \lambda &= 0,523 + 0,0047p \\ a &= 1,74 \cdot 10^{-7} - 0,0139 \cdot 10^{-7} p \\ c\gamma &= 2610 + 62,8p \end{aligned}$$

где  $p$  – давление формования, МПа.

Сравнительно малая зависимость ТФХ неотверждённого премикса от давления связана с составом, в котором доля связующего составляет примерно 30 %, а около 60 % приходится на долю твёрдых наполнителей – каолина и стекловолокна.

Исследование зависимости плотности премикса от давления показало, что практически постоянная плотность достигается при давлении примерно 4 МПа. Дальнейшее увеличение давления не приводит к заметному изменению плотности премикса.

Продолжительность выдержки при различных температурах отверждения премикса также оказывает значительное влияние на ТФХ (рис. 5,6).

Полученные зависимости показывают, что ТФС материала значительно изменяются даже при небольших временах выдержки, что связано, скорее всего, с фронтальным характером процесса отверждения. Различный характер изменения ТФХ в процессе отверждения связано, по-видимому, с процессом разложения инициатора, механизм разложения различен в интервале исследованных температур отверждения.

Теплофизические характеристики премикса также определяются его составом. Результаты исследования ТФХ композиций приведены в табл.

Таблица 2. Зависимость ТФХ от содержания каолина в составе композиций на основе ненасыщенных полиэфирных смол\*

$C_k$ , %	Неотверждённые				Отверждённые			
	$T_{оп}$ , °C	$\lambda$	$a \times 10^7$	$c\gamma$	$T_{оп}$ , °C	$\lambda$	$a \times 10^7$	$c\gamma$
20	20	0,442	0,956	4605	30	0,231	0,525	4396
	40	0,435	0,983	4417	60	0,235	0,497	4731
	60	0,430	1,000	4291	90	0,249	0,181	5338
30	20	0,495	1,39	3475	30	0,360	0,717	5024
	40	0,463	1,43	3224	60	0,366	0,692	5254
	60	0,430	1,44	2989	90	0,377	0,650	5694
ПСК	20	0,779	1,57	4940	30	0,392	0,719	5485
	40	0,757	1,58	4731	60	0,404	0,667	6029
	60	0,693	1,60	4354	90	0,412	0,639	6385
50	20	0,698	1,54	4438	30	0,258	0,664	3894
	40	0,667	1,60	4145	60	0,267	0,633	4187
	60	0,604	1,70	3412	90	0,273	0,603	4522

\*  $C_k$  – массовое содержание каолина в композиции,  $T_{оп}$  – температуры определения ТФХ,  $\lambda$ ,  $a$ ,  $c\gamma$  – коэффициенты, соответственно, теплопроводности, температуропроводности, объёмной теплоёмкости.

Таблица 3. Влияние срока хранения на ТФХ премикса

Срок хранения, месяцы	$\lambda$ , кДж/(м·К)	$a \times 10^7$ , м <sup>2</sup> /с	$c\gamma$ , кДж/(м <sup>3</sup> ·К)
1	0,734	1,58	4731
2	0,733	1,58	4647
3	0,730	1,58	4647
4	0,725	1,56	4626
7	0,313	0,79	4312

2. Результаты исследования влияния сроков хранения на ТФС приведены в табл. 3.

Проведённые исследования позволяют сделать следующие выводы:

- теплофизические характеристики премикса являются структурно-чувствительным показателем, который зависит от состава композиции, степени отверждения связующего, срока хранения материала;
- отвержение связующего – ненасыщенной полимерной смолы – приводит к снижению в 1,5-2 раза коэффициентов теплопроводности и температуропроводности, изменению темпера-

турной зависимости по сравнению с исходным материалом;

- ТФХ премикса зависят от температуры и продолжительности отверждения по нелинейным зависимостям;
- ТФХ отверждённых образцов из премикса прямо пропорционально зависят от температуры окружающей среды;
- в процессе хранения теплофизические свойства премикса остаются практически постоянными в течение гарантийного срока хранения и значительно изменяются при длительном хранении, что необходимо учитывать при переработке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные материалы: достоинства, проверенные практикой. Электротехнический рынок, № 5, 2006. С 34-37.
2. Пивень, А. Н. Теплофизические свойства полимерных материалов. / А. Н. Пивень, Н. А. Гречаная, И. И. Чернобыльский. – Киев : «Вища школа», 1976. – 180 с.

□ Автор статьи:

Теряева  
Татьяна Николаевна  
- канд. техн. наук, доцент, зав. каф.  
технологии переработки пластмасс  
КузГТУ  
E-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

УДК 691.32:691.332

И.А. Ощепков

## АЗОТИСТЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ – АКТИВИЗаторы И КАТАЛИЗаторы СИНТЕЗА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Основными компонентами бетонных смесей в производстве цементных бетонов являются: минеральные вяжущие вещества (цементы); заполнители – крупный (гравий или щебень из гравия) и мелких (песок), либо песчано-гравийные смеси, или только песок; вода.

В составе бетонных смесей широко применяют химические добавки различного назначения – пластификаторы, ускорители твердения, воздуховывлекающие, противоморозные, антикоррозийные и другие, сведения о некоторых из них приведены в источниках [1,2].

Для синтеза цементных бетонов в качестве вяжущего вещества применен портландцемент в результате помола портландцементного клинкера, минералы в котором представлены аллитом-

трехкальциевым силикатом  $(CaO)_3 \times SiO_2$  или  $C_3S$ , белитом-двухкальциевым силикатом  $(CaO)_2 \times SiO_2$  или  $C_2S$ , трехкальциевым алюминатом  $(CaO)_3 \times Al_2O_3$  или  $C_3A$ , четырехкальциевым алюмоферритом  $(CaO)_4 \times Al_2O_3 \times Fe_2O_3$  или  $C_4AF$ , совместно с гипсом полуводным  $(CaSO_4 \times 0,5H_2O)$  или двухводным  $(CaSO_4 \times 2H_2O)$  в количестве не более 2% (по  $SO_3$ ) от массовой доли клинкера.

Бетоны под действием механической нагрузки при испытании их на прочность при сжатии обычно разрушаются по цементирующему веществу, по контактной зоне «цементирующее вещество – заполнитель» и реже – по крупному заполнителю.

Большие резервы в увеличении прочности бетона имеются в контактном слое между вяжущим веществом и заполнителем. Решающее значение