

11. *Тонконогий Ю., А. Станкявичюс, П. Круковский.* Исследование переходных процессов в турбинных счетчиках газа // Сборник научных трудов международной Балтийской ассоциации машиностроителей BALTECHMASH-2006, Калининград. 2006 г., 20–23 июня. – С.167–175.

12. *Гухман Г., Гухман А., Зайцев А.* Обобщенный анализ. – М.: Факториал Пресс, 1998. – с.304.

13. *Sparks C.R., McKee R. J.* Method and apparatus for assessing and quantifying pulsation induced error in gas turbine flow meters. – US patent Number 5,481,924, Jan.9, 1998 – P.304.

Получено 20.05.2008 г.

УДК 532.74: 536.6: 539.3

**КОРСКАНОВ В.В.<sup>1</sup>,  
УСЕНКО А.А.<sup>1</sup>, ШМОРГУН А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

<sup>2</sup>*Черниговский государственный педагогический университет*

## ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЙ ТЕРМОЭЛАСТОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Описано конструкцію високобаричного термоеластометра для дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів та показано можливість одночасного вимірювання питомого об'єму, теплоємності, теплопровідності та температуропровідності при підвищених тисках.

Описана конструкция высокобарического термоэластометра для исследования теплофизических свойств композиционных материалов и показана возможность одновременного измерения удельного объёма, теплоёмкости, теплопроводности и температуропроводности при повышенных давлениях.

We describe the design of a high-pressure thermoelastometer for studying the thermophysical properties of composite materials. We show the possibility of simultaneous measurement of the specific volume, specific heat, heat conductivity and thermal diffusivity under high pressure.

$a$  – коэффициент температуропроводности;

$C_p$  – удельная теплоёмкость;

$P$  – давление;

$T$  – температура;

$t$  – время;

$V$  – удельный объём;

$\Delta P$  – скачок давления;

$\Delta T$  – скачок температуры;

$\Delta V$  – скачок удельного объёма;

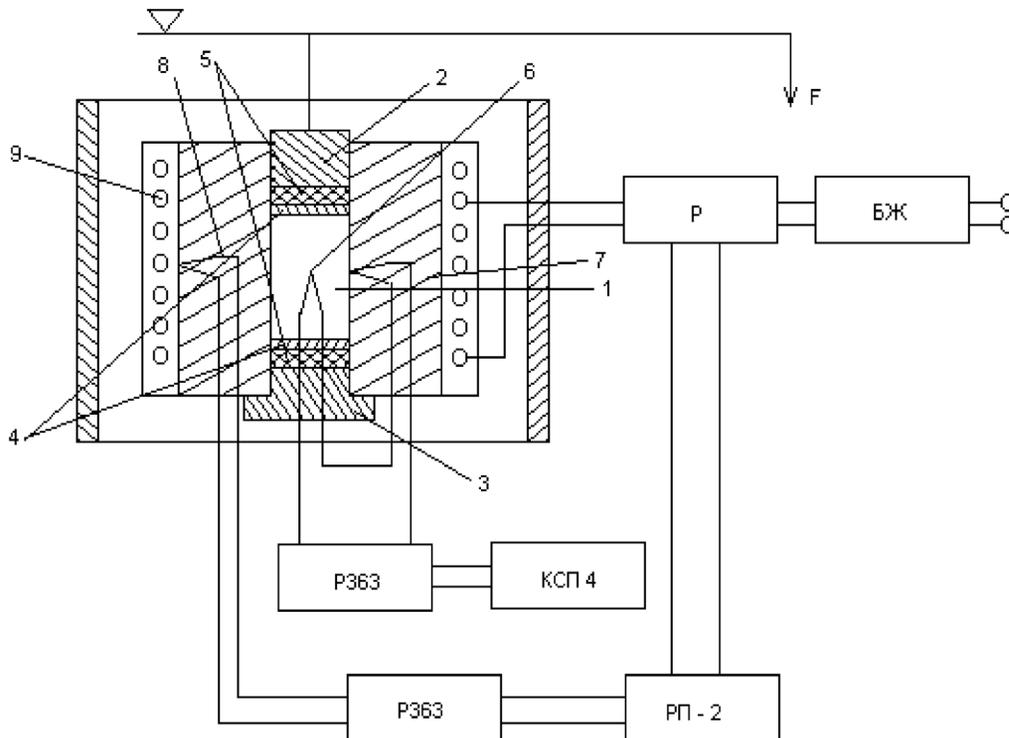
$\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

Переработка композиционных материалов в готовые изделия, т.е. придание им необходимой геометрической формы, предполагает воздействие на формуемый композит повышенных давлений и температур. Получение термодинамических параметров состояния  $P$ - $V$ - $T$  представляет особый интерес для оптимизации процессов переработки.

Для определения  $P$ - $V$ - $T$  состояния композиционных материалов и их вязкоупругих свойств в диапазонах температур 290...570 К и давлений

0,1...100 МПа предложен высокобарический термоэластометр. Конструкция прибора также позволяет фиксировать изменения температуры и удельного объёма исследуемого образца как функцию времени при скачкообразном изменении внешнего давления.

Измерения могут проводиться в изобарном и изотермическом режимах или в режиме ступенчатого либо непрерывного нагрева/охлаждения. Это даёт возможность изучать релаксационные



**Рис.1. Блок-схема термоэластометра.**

свойства композиционных материалов. Комплекс измеряемых параметров (удельный объём, объёмное термическое расширение  $dV/dT$  и изотермическая сжимаемость  $dV/dP$ ) позволяет рассчитать значения теплоёмкости  $C_p$ , исходя из уравнения Томсона:

$$(dT/dP)_T = (dV/dT)_p T / C_p . \quad (1)$$

Значения коэффициента теплопроводности вычисляют в соответствии с классическим соотношением:

$$\lambda = aC_p / V . \quad (2)$$

Значения  $C_p$  и  $\lambda$  являются важными технологическими характеристиками конструкционных материалов.

Конструкция высокобарического термоэластометра представлена на рис. 1. Измерительная ячейка состоит из пуансона 2, гильзы высокого давления 7 с внутренним диаметром  $8,5 \cdot 10^{-3}$  м, пробки 3, уплотнительных колец 4 и 5. Герметичность рабочей ячейки обеспечивается системой уплотнений, смонтированной по принципу „не-

компенсированной площади” [1]. На оси гильзы высокого давления и на ее поверхности размещены бронированные термопары (хромель-алюмель, внешний диаметр брони 1 мм), дифференциальный сигнал с которых подается на прецизионный электронный усилитель Р363 и регистрирующий прибор КСП-4 (систематическая погрешность измерения  $1,12 \cdot 10^{-2}$  градуса [1–2]).

Значение удельного объёма измеряется по положению пуансона с помощью индукционного датчика перемещений и непрерывно фиксируется самопишущим прибором (систематическая погрешность измерения 0,1 мкм [1–2]).

Электронагреватель 9 измерительной ячейки через силовой переключатель напряжения Р подключен к источнику стабилизированного питания БЖ. Температура термостатирования обеспечивается с помощью задающего потенциометра Р363 и электронного регулятора температуры РП-2, включённых в сеть термопары 8. Разница ЭДС потенциометра и термопары подаётся на вход электронного регулятора температуры, который работает в режиме изотропного регулирования. Описанная схема позволяет проводить

длительные измерения в температурном диапазоне 290...570 К при погрешности термостатирования не выше 0,01 К и в интервале давлений 0,1...100 МПа. Система создания давления калибровалась с помощью эталонного динамометра ДОСМ-3. Погрешность измерения давления оценивается в 0,1 МПа. Образец в виде жидкости, порошка или гранул помещают при комнатной температуре в ячейку высокого давления 1.

Эксперимент проводят в двух режимах.

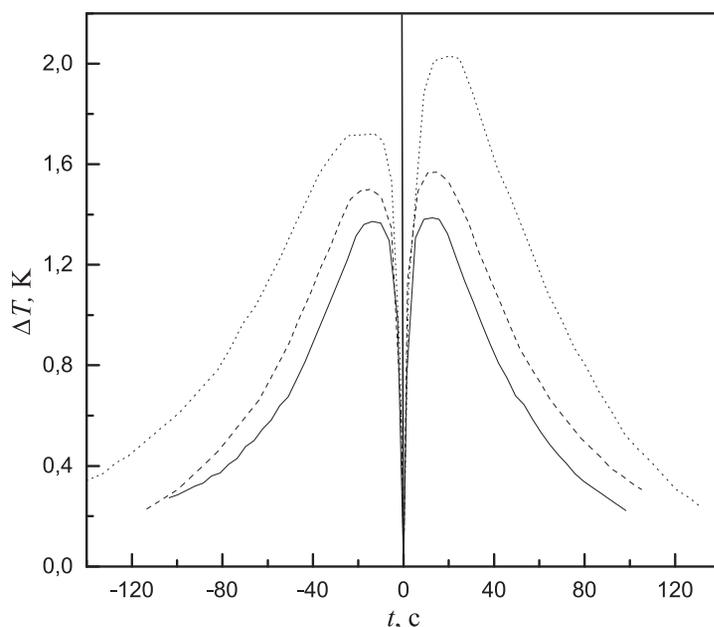
1. *Режим изобарического нагревания / охлаждения.*

Образец нагревают до температуры  $T_0$  при номинальном давлении  $P_0 = 30$  МПа, выдерживают в изотермическом режиме пятнадцать минут (чтобы избавиться от структурной „памяти” образца), нагружают до определенного давления  $P_i = P_0 + \Delta P_i$  (где  $\Delta P_i = 10$  МПа), пошагово охлаждают до нужной температуры. После достижения системой термодинамического равновесия ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ) измеряют значение удельного объёма образца. Погрешность измерений удельного объёма оценивается в  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг.

Образец, предварительно охлаждённый (при номинальном давлении  $P_0 = 30$  МПа), от температуры  $T_0$  до комнатной  $T_k$  нагревают пошагово и после термостатирования при каждом шаге измеряют удельный объём. После достижения температуры  $T_0$  внешнее давление на образец меняют на величину  $\Delta P_i = 10$  МПа и повторяют цикл ( $T_k \rightarrow T_0$ ). Далее эксперимент продолжают, наращивая давление с дискретностью 10 МПа, до достижения максимального давления 100 МПа.

2. *Режим изотермического нагружения/разгружения.*

Образец нагревают до температуры  $T_0$  при номинальном давлении  $P_0 = 30$  МПа, выдерживают 15 минут (для устранения эффекта структурной „памяти”, охлаждают до определенной температуры  $T_i$ , выдерживают 15 минут (для установления равновесия), „мгновенно” нагружают давлением  $\Delta P_i$  и регистрируют изменение с течением времени дифференциального сигнала термопар в центре и на поверхности образца. Одновременно регистрируют релаксацию объёма образца до достижения равновесных значений. После завершения цикла нагружения производят обратный



**Рис. 2.** Кривые вязкоупругого отклика образцов ПП (пунктирные линии), ПП+1% (штриховые линии) и ПП+20% (сплошные линии) на резкое повышение (правая часть рисунка) и понижение (левая) внешнего давления.

цикл („мгновенного” разгружения) со скачком давления  $\Delta P_i$ . Релаксацию удельного объёма и температуры при каждой базовой температуре и давлении в циклах нагружение/разгружение регистрируют со временем (т.е.  $\Delta V_i = f(t)$  и  $\Delta T_i = f(t)$ ). Коэффициент температуропроводности  $a$  получают путём обработки ниспадающих участков пиков „отклика” исследуемого материала на изменение давления (экспериментальной зависимости  $\Delta T_i = f(t)$ , которая имеет экспоненциальный вид, рис. 2)

$$\Delta T_i \sim \exp[-(A + B\text{Fo}_R)],$$

где  $\text{Fo}_R = at/R^2$  — число Фурье,  $2R$  — внутренний диаметр ячейки с образцом,  $A$  и  $B$  — числовые константы.

Погрешность измерения коэффициента  $a$  зависит от амплитуды термоэластического эффекта и в среднем оценивается в 3%.

Учитывая погрешности определения скачка температуры  $\Delta T$  (около 2%), скачка давления  $\Delta P$  (3 ... 5)% и производной  $(dV/dT)_p$  (2%), суммарная погрешность вычисления теплоёмкости рас-

Таблица. Теплофизические свойства образцов, полученные в режиме изотермического нагружения /разгрузки

Образец	$T, K$	$(\Delta T/\Delta P)_T,$ К/МПа	$a \cdot 10^8,$ м <sup>2</sup> ·с	$C_p,$ кДж/(кг·К)	$\lambda,$ (Вт/м·К)
ПП	506,3	2,030/1,720	8,94/8,06	2,034/2,292	1,383/1,337
ПП+1%КНТ	504,6	1,569/1,500	10,74/9,07	2,183/2,652	1,790/1,765
ПП+20%КНТ	502,8	1,526/1,372	12,3/11,4	2,528/2,804	2,516/2,507

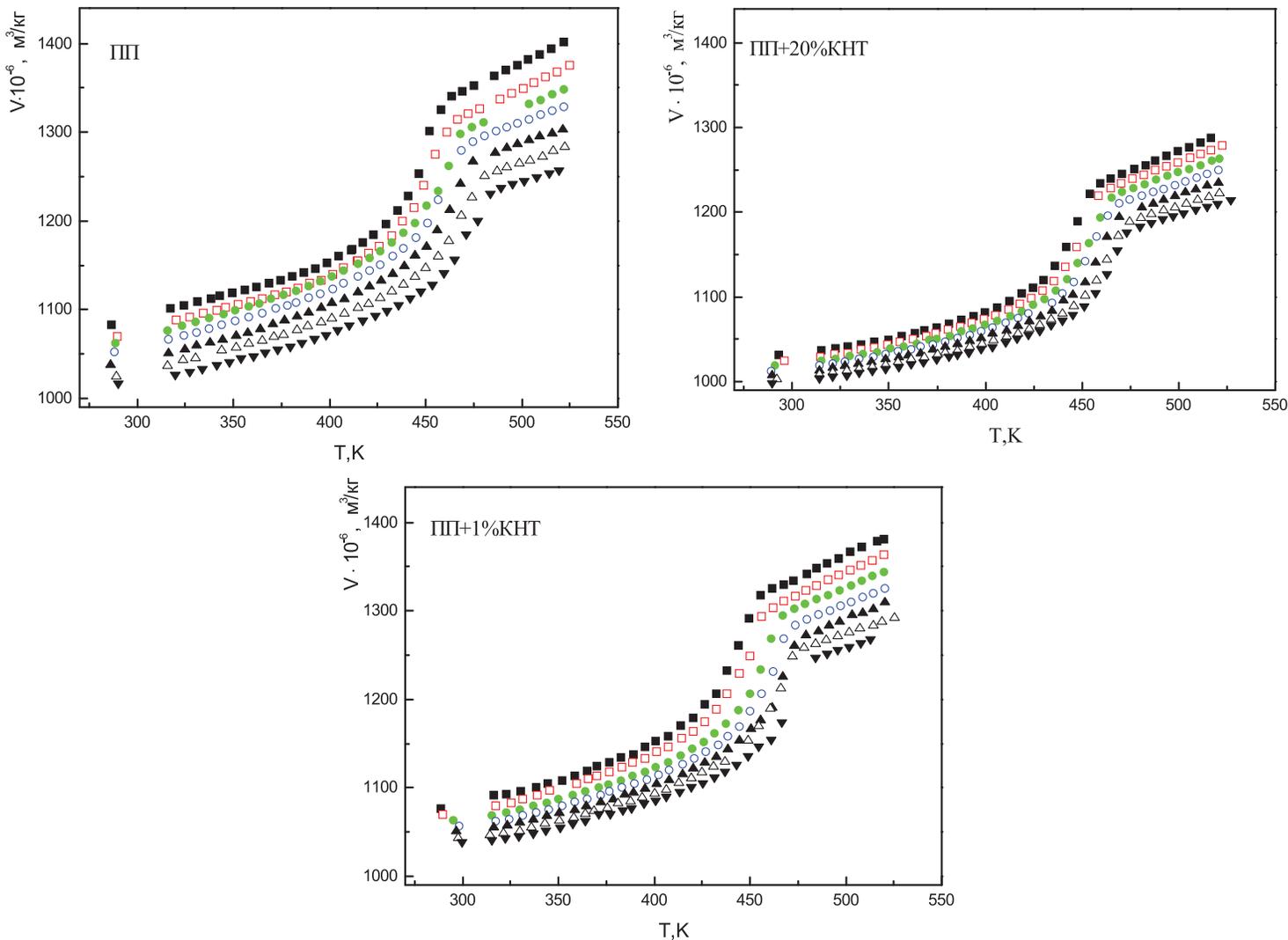


Рис. 3. Диаграммы состояния композиционных материалов на основе ПП и КНТ.

■ – давление 26,4 МПа, □ – 35,8 МПа, ● – 45,9 МПа, ○ – 55,3 МПа, ▲ – 65,4 МПа, △ – 74,9 МПа, ▼ – 84,0 МПа.

плава при повышенных давлениях в соответствии с уравнением (1) оценивается в 10%.

Таким образом, с помощью термоэластометра описанной конструкции можно произвести прямые измерения основных теплофизических

свойств материала: удельного объёма, теплоёмкости и коэффициента температуропроводности в широком диапазоне температур и давлений, а также вычислить значения коэффициента теплопроводности  $\lambda$ .

Принимая во внимание погрешность измерения  $a - 3\%$ ,  $C_p - 10\%$  и  $V - 0,15\%$ , систематическая ошибка вычислений не должна превышать 14%.

С помощью термоэластометра описанной конструкции был охарактеризован ряд аморфных полимерных композитов и полимеров, способных к кристаллизации [3–7].

Характерные пики вязкоупругого отклика образцов композиционных материалов на основе полипропилена (ПП) и карбонанотрубок (КНТ), на резкое изменение давления в режиме изотермического нагружения приведены на рис. 2. Значения параметров процессов теплопереноса представлены в таблице.

Диаграммы состояния композиционных материалов на основе полипропилена (ПП) и карбонанотрубок (КНТ), полученные в режиме изобарического нагрева, приведены на рис. 3.

### Выводы

1. В исследованных композиционных материалах модуль упругости значительно выше (более чем в 7 раз), чем в полимерной матрице.

2. Температура плавления исследованных образцов значительно повышается с ростом внешнего давления.

3. Композиционные материалы ПП/КНТ имеют более высокие температуро- и теплопроводные характеристики по отношению к полимерной матрице.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. – М: Химия, 1976. – 432 с.

2. Шашков А.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н. и др. Методики измерения удельной теплоемкости и термической диффузии (под ред. А.В. Лыкова). – М.: Энергия, 1973. – 340с.

3. Privalko V.P., Korskanov V.V. Thermoelastic Behaviour of Amorphous Polymers Above and Through the Glass Transition Interval. 1. Polystyrene // Journal of Thermal Analysis. – 1999. – Vol. 55. – P. 741–750.

4. Privalko V.P., Korskanov V.V., Privalko E.G., Walter R. Composition-dependent properties of Polyethylene/kaolin composites. VI. Thermoelastic behavior in the melt state // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 59. – P. 509–516.

5. Privalko V.P., Korskanov V.V., Dolgoshey V.B. et al. Thermodynamic properties and thermoelastic behavior of the alternating terpolymers of ethene, propene and carbon monoxide in the melt state // Journal Macromol. Sci.-Phys. – B40(1). – 2001. – P. 99–106.

6. Korskanov V.V., Usenko A.A. Effect of carbonanotubes on the thermoelastic properties of polypropylene // Тезисы конференции „Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)” Ужгород, 9–12 октября 2006 р. – С. 78.

7. Korskanov V.V., Usenko A.A. Вплив відвищених тисків на теплофізичні властивості поліпропілену, наповненого карбонанотрубками // Тези доповідей XI Української конференції з високомолекулярних сполук, Дніпропетровськ 1–5 жовтня 2007 р. – С. 125.

Получено 07.06.2008 г.