БЕГЛОВ В. И., ЛЮТОВА Е. Н., НИЩЕВ К. Н., НОВОПОЛЬЦЕВ М. И., ОКИН М. А., ПЫНЕНКОВ А. А., РОЖАЕВ Д. И. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВПКМ ДЮРОСТОН ¹

Аннотация. Приведены результаты измерения термомеханических и теплофизических характеристик волокнистого полимерного композиционного материала (ВПКМ) Дюростон, применяемого в силовой электронике для изготовления опорно-крепежных элементов. В интервале температур от 30 °C до 200 °C измерены коэффициент термического расширения и температуропроводность исследуемых образцов. В интервале температур от 30 °C до 400 °C проведены исследования методом дифференциального термического анализа и термогравиметрии. В измерениях температуропроводности методом лазерной вспышки обнаружен световодный эффект волокон армирующего наполнителя ВПКМ Дюростон.

Ключевые слова: волокнистые полимерные композиционные материалы, полимерная матрица, армирующий наполнитель, КТР, температуропроводность, световод.

BEGLOV V. I., LYUTOVA E. N., NISHCHEV K. N., NOVOPOLTSEV M. I., OKIN M. A., PYNENKOV A. A., ROZHAEV D. I. A STUDY OF THERMOMECHANICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF FPCM DUROSTONE

Abstract. The paper presents the results of measurements of the thermomechanical and thermal characteristics of the fibrous polymer composite (FPCM) Durostone used in power electronics for manufacturing of support-fixing elements. The coefficient of thermal expansion and thermal diffusivity of the samples were measured in the temperature range from 30 °C to 200 °C. A differential thermal analysis and thermogravimetry were done in the temperature range from 30 °C to 400 °C. When measuring thermal diffusivity by laser flash, a waveguide effect of the FPCM Durostone reinforcing filler was revealed.

Keywords: fibrous polymer composite material, polymer matrix, reinforcing filler, CTE, thermal diffusivity, waveguide.

Силовая электроника является одной из многочисленных сфер применения полимерных композиционных материалов. В частности, в производстве устройств силовой электроники в качестве материала крепежных и электроизоляционных элементов используются волокнистые полимерные композиционные материалы (ВПКМ). Надежность работы опорных конструкций

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-97173).

из ВКПМ зависит от теплофизических характеристик материала, температурного диапазона их эксплуатации, процессов термической деградации [1; 2].

Эксплуатационные характеристики ВПКМ (в том числе, термомеханические и теплофизические) существенно зависят от состава, взаимного расположения и свойств компонентов, особенностей их взаимодействия на межфазной границе «полимер-армирующий наполнитель» [3–5].

Если термостойкость ВПКМ в основном определяется свойствами матричного полимера, то их коэффициент термического расширения (КТР) и теплопроводность зависят от вида и структуры армирующего наполнителя, его взаимодействия с матрицей. Термомеханические и теплофизические свойства ВКПМ зависят от многих технологических факторов, что затрудняет количественный расчет и прогнозирование их физических свойств. В связи с этим весьма актуальны экспериментальные исследования структуры и свойств ВПКМ.

Ранее в работах [6; 7] нами были представлены результаты исследования микроструктуры и механических свойств ВПКМ марки Дюростон. В настоящей работе приводятся результаты измерения термомеханических и теплофизических характеристик данного материала. Исследования проводились с целью определения роли границ раздела «матрица-волокно» в термомеханических и теплофизических свойствах ВПКМ. Для этого в интервале температур от 20 °C до 200 °C измерены КТР и температуропроводность исследуемых образцов. В интервале температур от 30 °C до 400 °C проведены исследования образцов ВПКМ методом термогравиметрии.

Методы исследования и образцы. Для исследования КТР ВПКМ использовался горизонтальный дилатометр DIL 402-С (NETZSCH). Исследуемые образцы ВПКМ имели форму прямоугольного параллелепипеда с осью параллельной плоскости слоев армирующего наполнителя.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА) исследуемых образцов проведен с использованием термомикровесов TG F1 Libra (NETZSCH). Измерения проводились в температурном диапазоне 30-400 °C при скорости нагрева 8 К/мин в потоке азота 20 мл/мин. Начальная масса образцов составляла 30 мг.

Температуропроводность ВКПМ измерялась методом лазерной вспышки (методом Паркера) [8] на установке LFA 427 (NETZSCH) с программным обеспечением PROTEUS в соответствии с ASTM E1461 [9]. Для измерения температуропроводности использовались образцы в форме параллелепипеда с размерами основания 11×11 мм и высотой 3 мм. В данном методе передняя поверхность исследуемых образцов облучалась лазерным ИК-импульсом с длиной волны 1,064 мкм. Температуропроводность образца определялась по времени, в течение которого температура задней поверхности образца достигала половины своего

2

максимального значения. Относительная погрешность измерения температуропроводности при доверительной вероятности 0,95 не превышала 3%.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 приведены графики температурных зависимостей относительного удлинения и КТР ВПКМ Дюростон различных модификаций, условно маркируемых производителями по их цвету (зеленый, красный, желтый). Как следует из данных рисунков, характеры температурных зависимостей КТР ВПКМ красной и зеленой модификации в области температур 30-200 °C близки и существенно отличаются в интервале высоких температур от характера данной зависимости для желтой модификации. Эти различия могут быть связаны с разной динамикой процессов стеклования и кристаллизации полимерных матриц.



Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения (а) и КТР (б) для различных модификаций ВПКМ Дюростон: 1 – зеленый, 2 – красный, 3 – желтый.

На рисунке 2 представлены результаты исследования ВПКМ Дюростон методами ДТА и термогравиметрии. Как следует из рисунка 2a, в интервале температур 30-150 °C на кривых ДТА для всех модификаций ВПКМ Дюростон практически не было отмечено каких-либо тепловых эффектов. В области высоких температур выявлены эндо- и экзотермические пики, которые указывают на процессы термической деструкции полимера. Это подтверждается кривыми ТГА для исследуемых образцов, приведенными на рис. 26. Практически до температуры 250 °C нагрев образцов ВПКМ не сопровождался потерей их массы. При более высоких температурах происходила интенсивная потеря массы всех образцов. Температуры начала данного процесса составляли, соответственно: 250 °C для красной и желтой модификаций, 300 °C – для зеленой.



Рис. 2. Результаты исследования методами ДТА (а) и термогравиметрии (б) для различных модификаций ВПКМ Дюростон: 1 – зеленый, 2 – красный, 3 – желтый.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости температуропроводности исследуемых образцов ВПКМ Дюростон, измеренные методом лазерной вспышки. Из рисунка 3 видно, что для всех модификаций исследуемого ВПКМ коэффициент температуропроводности линейно уменьшается с ростом температуры.



Рис. 3. Температурные зависимости температуропроводности исследуемых образцов для различных модификаций ВПКМ Дюростон: 1 – зеленый, 2 – красный, 3 – желтый.

Необходимо отметить, что в исследованиях тепловых свойств ВПКМ Дюростон методом лазерной вспышки нами выявлен эффект, который может быть обусловлен особенностями структуры исследуемого ВПКМ. В работе [6] нами показано, что ВПКМ Дюростон представляет собой пропитанный слоистый материал, содержащий пучки стекловолокон диаметром 10-20 мкм, уложенные во взаимно перпендикулярных направлениях.

В экспериментах по измерению температуропроводности методом лазерной вспышки нами использовались образцы, вырезанные таким образом, что армирующие волокна

перпендикулярны к облучаемой лазерным импульсом поверхности. В таких образцах, на наш взгляд, наряду с традиционными механизмами теплопроводности, может действовать механизм, связанный со световодным действием волокон в ИК-диапазоне. Для определения спектра пропускания в области длин волн излучения, используемого в методе лазерной вспышки, нами была измерена спектральная зависимость оптической плотности ВПКМ Дюростон красной модификации. Данная зависимость приведена на рисунке 4. Из рисунка видно, что оптическая плотность образца ВПКМ, вырезанного перпендикулярно стекловолокнам, при длине волны излучения, используемого в наших измерениях (1,064 мкм), почти в два раза меньше оптической плотности образца, вырезанного параллельно волокнам.



Рис. 4. Спектральная зависимость оптической плотности ВПКМ Дюростон красной модификации для образца, вырезанного перпендикулярно (1) и паралельно (2) стекловолокнам.

На рисунке 5 приведена кинетическая кривая относительного изменения температуры задней поверхности исследуемого образца ВПКМ Дюростон после воздействия лазерным импульсом на его переднюю поверхность. Характерной особенностью зарегистрированных нами кинетических кривых является наличие острого пика в начале температурного отклика (рис. 5б). Данный пик мы связываем с распространением ИК-излучения по тонким стекловолокнам, играющим роль световодов внутри ВПКМ.



Рис. 5. Относительное изменение температуры задней поверхности исследуемого образца ВПКМ Дюростон после воздействия лазерным импульсом (а), б – начальный участок кинетической кривой.

На наш взгляд, процесс переноса энергии лазерной вспышки в исследуемых образцах ВПКМ может быть объяснен одновременным действием следующих механизмов:

- быстрым световодным распространением ИК-излучения по стекловолокну наполнителя с частичным его поглощением;
- медленной теплопередачей по полимерной матрице;
- теплопередачей по армирующему наполнителю;
- переносом тепловой энергии, выделившейся при поглощении ИК-излучения внутри стекловолокна, через границу раздела «стекловолокно-матрица».

Излучение, распространяющееся по световодному механизму, практически мгновенно регистрируется инфракрасным датчиком температуры, что подтверждает резкий передний фронт пика в начале температурного отклика. Наличие поглощения в световоде приводит к «затягиванию» заднего фронта этого пика. В формировании основного пика температурного отклика участвуют все механизмы теплопереноса, перечисленные выше. На наш взгляд, форма заднего фронта пика в начале температурного отклика (рис. 5б) может зависеть от состояния границ раздела «матрица-волокно», что открывает возможность применения метода лазерной вспышки для исследования данных границ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Баурова Н. И. Динамика процессов разрушения полимерных композиционных материалов // Энциклопедия инженера-химика. 2013. №. 2. С. 19-25.
- Малышева Г. В. Физическая химия адгезивов // Материаловедение. 2005. № 3. С. 9-14.

- 3. Белов П. А., Гордеев А. В. Моделирование свойств композиционного материала, армированного короткими волокнами. Учет адгезионных взаимодействий // Композиты и наноструктуры. 2010. № 1. С. 40-46.
- Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. – 490 с.
- Липатов Ю. С., Бабич В. Ф. Некоторые закономерности термомеханического поведения простых моделей композитного материала при наличии межфазного слоя // Механика композитных материалов. – 1982. – № 2. – С. 225-232.
- Горбунов Д. С, Нищев К. Н., Новопольцев М. И. и др. Исследование микроструктуры ВПКМ Дюростон методами РЭМ и рентгеновской микротомографии теплоносителя [Электронный ресурс] // Огарев-online. Раздел «Физико-математические науки» (в печати).
- Горбунов Д. С., Нищев К. Н., Новопольцев М. И., Беглов В. И., Мишкин В. П., Лютова Е. Н. Исследование влияния границ раздела «матрица-волокно» на прочностные свойства ВПКМ Дюростон [Электронный ресурс] // Огарев-online. Раздел «Физикоматематические науки» (в печати).
- Parker W. J. et.al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32, № 9. pp. 1675-1684.
- ASTM E1461-13, Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.astm.org.