

Электрические и термические свойства наполненных эпоксикремнийорганических герметиков

С.В. БОБЫЛЕВ, С.В. СЕРЕБРЯННИКОВ

При создании систем изоляции электротехнических и электронных устройств используют эпоксикремнийорганические полимерные композиции, в том числе наполненные. Известно [1], что введение в полимеры наполнителей влияет на свойства получаемых материалов и изделий из них.

Представляло интерес исследовать влияние порошкообразного нитрида кремния на свойства композиционных материалов на основе эпоксикремнийорганической смолы марки СЭДМ-2 (ОСТВ-65-448-80), отвержденной с помощью отвердителя Л-20 (ТУ 05-1123-74).

Средний размер частиц наполнителя составлял 0,35 мкм, его плотность – 3,19 г/см³, диэлектрическая проницаемость – 10,09, тангенс угла диэлектрических потерь – 0,038 [2]. Соотношение смолы и отвердителя (по массе) в ненаполненном компаунде составляло 2:1 (образец №1). Наполнитель вводили в количестве 5 масс.ч. (образец №2) и 10 масс.ч. (образец №3) на 100 масс.ч. олигомерной смеси. Компоненты тщательно перемешивали и отверждали при комнатной температуре. Процесс отверждения контролировали по изменению диэлектрических характеристик образцов до высокой степени превращения.

Зависимость удельной теплоты (C_p) композиций от температуры определяли с помощью микрокалориметра ДСМ-2М в интервале 343–433 К. Термические свойства образцов оценивали по изменению их массы, регистрируемому дериватографом Q = 1500 при скорости нагрева 10 град/мин. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) композиций измеряли тераомметром ЕК-6-12.

Анализ результатов оценки C_p образцов показал, что при введении порошкообразного нитрида кремния проявляется эффект, связанный с расположением частиц наполнителя в малоупорядоченных областях полимерной матрицы. В присутствии наполнителя происходит уплотнение этих областей в полимере и заполнение микродефектов, что подтверждается уменьшением значений C_p во всем исследованном интервале температур с 2,5–2,7 Дж/(г·К) для образца №1 до 1,9–2,1 Дж/(г·К) для образца №2 и до 2,3–2,45 Дж/(г·К) для образца №3.

Величина ρ_v наполненных композиций в меньшей степени зависит от температуры. Это может быть обусловлено

уменьшением подвижности носителей заряда в конденсаторе с наполненным диэлектриком. Так, если у образца №1 при 293 К $\rho_v = 5 \cdot 10^{13}$ Ом·м и снижается до $2 \cdot 10^{11}$ Ом·м при 363 К, т.е. более, чем на 2 порядка, то у образцов №2 и №3 значения этого показателя уменьшаются только на один порядок (с $2 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{13}$ Ом·м соответственно до $1 \cdot 10^{12}$ Ом·м для обоих образцов).

Данные термического анализа (таблица) свидетельствуют о повышении термостабильности наполненных композиций. По-видимому, это связано с тем, что в присутствии наполнителя процесс разложения полимерной матрицы замедляется. Так, потеря массы композиции на 10% смещается при введении наполнителя на 20 К в область более высоких температур. Максимальная скорость потери массы композиции, содержащей 10 масс.ч. нитрида кремния, также смещается на 20 К в область повышенных температур.

Таблица. Влияние температуры на потерю массы образцов.

Температура, К	Потеря массы, %		
	образец №1	образец №2	образец №3
373	0	0	0
473	1,1	0,6	1,1
573	3,9	3,4	3,3
673	26,9	27,5	20,6
773	71,3	68,5	59,4
873	80,3	77,5	67,2
973	92,7	87,1	76,7
1073	94,9	87,6	77,2
1173	94,9	87,6	77,2
1273	95,5	88,2	77,2

Таким образом, при введении порошкообразного нитрида кремния в эпоксикремнийорганический полимер уменьшается влияние температуры на ρ_v материалов, и повышается их термостабильность. Это обеспечивает возможность использования нитрида кремния в качестве наполнителя в электроизоляционных композиционных материалах.

Л и т е р а т у р а

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977.
2. Петровский В.Я. и др. Порошковая металлургия. 1980, №3, с. 65.

Исследование эффекта повышения механической прочности полимерных материалов при низкотемпературной обработке

И.И. ЗЛОТНИКОВ, В.В. ЛИСОВСКИЙ, Е.Ф. КУДИНА

Резкое охлаждение полимерных материалов до криогенных температур сопровождается различными физико-химическими процессами, которые способны привести к изменению физико-механических свойств исходных материалов. Наиболее интересным и практически полезным является

эффект повышения механической прочности полимерных материалов и композиций на их основе при термоударном охлаждении в криогенной жидкости (например, в жидком азоте) [1–3]. Повышение прочностных и эксплуатационных свойств материалов объясняется разными авторами по-

своему: снятием внутренних напряжений [1], перестройкой надмолекулярных структур [4], протеканием вторичных реакций активных радикалов, образующихся при криокрекинге химических связей [5]. Не ставя под сомнение возможность осуществления всех этих процессов, естественно предположить, что должен существовать общий механизм повышения прочности при термоударном охлаждении. В качестве такового предлагается рассмотреть механизм преобразования энергии термоупругих напряжений, возникающих на поверхности микротрещин, в поверхностную энергию, что приводит к прекращению роста этих трещин и даже их закрытию. В работе [6] показана возможность отличия коэффициентов теплового расширения (КТР) поверхностных слоев твердого тела и объема. Проведенная оценка показывает, что КТР поверхности твердого тела в 1,5–2 раза меньше, чем основного объема. При определенных условиях это отличие может достигать еще большей величины. Следовательно, при изменении температуры, из-за различия в КТР поверхность твердого тела будет находиться в напряженном состоянии, что значительно повышает поверхностную энергию.

Если КТР является функцией температуры T и расстояния от поверхности Z , то при изменении температуры на величину ΔT разность КТР для поверхности твердого тела и точек, лежащих на глубине Δz составит:

$$\Delta\alpha \approx \frac{\partial\alpha}{\partial T} \cdot \Delta T + \frac{\partial\alpha}{\partial z} \cdot \Delta z.$$

Температурная зависимость КТР для большинства полимеров в области умеренных и низких температур является линейной, поэтому

$$\frac{\partial\alpha}{\partial T} = \beta,$$

где величина β лежит в пределах $\beta = 10^{-6} \div 10^{-7}$ [7]. Будем считать, что разность в КТР прослеживается только в слое глубиной Δz и достигает, как было отмечено выше,

$$\frac{\partial\alpha}{\partial z} \cdot \Delta z = \delta \approx (0,5 \div 1,0)\alpha.$$

Тогда при изменении температуры на величину ΔT в поверхностном слое возникнут термоупругие напряжения, величина которых определяется формулой [8]:

$$\sigma = E\Delta\alpha\Delta T,$$

где E – модуль упругости материала. Плотность энергии упругой деформации будет равна:

$$w = \frac{\sigma^2}{2E} = \frac{E(\beta\Delta T + \delta)^2 \Delta T^2}{2}.$$

Модуль упругости полимерных материалов может сильно зависеть от температуры, поэтому, если считать зависимость модуля упругости линейной, что справедливо для низких температур, [4],

$$E \approx E_{cp} = \frac{1}{2}(E_0 + E_T),$$

где E_0 – модуль упругости при исходной температуре, E_T – модуль после изменения температуры. Окончательно получаем, что объем поверхностного слоя толщиной Δz и площадью, равной единице, обладает упругой энергией U_S :

$$U_S = w \cdot \Delta z = \frac{1}{4}(E_0 + E_T)(\beta\Delta T + \delta)^2 \Delta T^2 \cdot \Delta z \quad (1)$$

Таким образом, полная поверхностная энергия E_S твердого тела после изменения его температуры на ΔT определяет-

ся формулой:

$$E_S = \gamma + U_S.$$

где γ – поверхностное натяжение (работа образования единицы новой поверхности), U_S – добавочная поверхностная энергия (работа деформации единицы поверхности).

Увеличение энергии поверхности микротрещин внутри материала при изменении температуры приводит к смещению критерия Гриффитса [9] для разрушающего напряжения в сторону больших значений:

$$\sigma_p = k \frac{E_S \cdot E}{l},$$

где k – коэффициент пропорциональности. И если вклад U_S в полную поверхностную энергию E_S значителен, то имеющиеся в твердом теле трещины критического размера l не только не приведут к его разрушению, но и смогут закрыться, что увеличит прочность материала.

Следует отметить, что высокоэнергетическое состояние поверхности не может сохраняться постоянно длительное время. вследствие релаксации термоупругих напряжений в поверхностном слое вещества. Время сохранения напряженного состояния будет зависеть от скорости сегментальной подвижности макромолекул полимеров в поверхностных слоях. Поскольку молекулярная подвижность растет с температурой по экспоненциальному закону, то создать более или менее длительное и заметное повышение поверхностной энергии полимеров можно только при охлаждении материала, причем достаточно быстром (термоударном). Кроме того, из формулы (1) следует, что величина добавочной энергии U_S пропорциональна модулю упругости материала, т.е. эффект упрочнения должен в большей степени проявляться для жесткоцепных полимеров.

Оценим величину вклада добавочной поверхностной энергии U_S по сравнению с поверхностным натяжением γ для двух типов полимеров: фенолформальдегидной смолы и гибкоцепного полиамида. Исходные данные и результаты расчета приведены в табл.1. Для сравнения в таблице помещены соответствующие данные для принципиально отличного от полимеров вещества – меди. В качестве ΔT взята величина, равная 220 К, что соответствует охлаждению материала в жидком азоте (77 К). В качестве толщины Δz взята величина, равная ≈ 5 нм, что соответствует нескольким межатомным расстояниям. Именно на эту глубину, согласно Адамсону [10], распространяется действие молекулярных сил, и слой такой толщины будет обладать выраженным изменением физических свойств.

Табл.1. Исходные данные и результаты расчета U_S для различных материалов.

Материал	E_0 , ГПа	E_T , ГПа	β , К ⁻²	δ , К ⁻¹	γ , Дж/м ²	$U_S \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	$U_S/\gamma \cdot 100\%$
Фенолформальдегидная смола	1,6	6,3	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-4}	0,04	21	53
Полиамид	1,3	1,8	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-4}	0,04	8,3	21
Медь	120	210	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-5}	1,7	4	0,24

Табл.2. Влияние обработки в жидком азоте на разрушающее напряжение при сжатии для различных материалов.

Разрушающее напряжение при сжатии σ , МПа	Фенолформальдегидная смола	Фенопласт Э-2	Стеклопластик АГ-4В	Полиамид 6
Исходное	80	90	102	78
После обработки	112	124	135	80

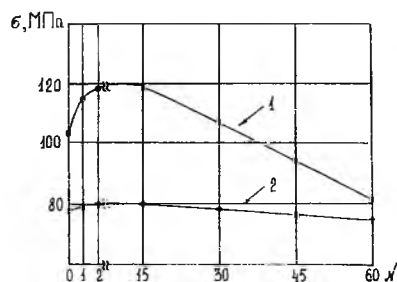


Рис. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов из материала АГ-4В (1) и полиамида 6 (2) от числа термоциклов в жидком азоте.

Как следует из представленных данных, для металлов, имеющих высокое поверхностное натяжение, вклад энергии U_s в полную поверхностную энергию незначителен и не может приводить к заметному изменению свойств материалов. Для полимеров и композитов на их основе вклад добавочной энергии U_s сравним с величиной γ , что приводит к повышению прочности благодаря закрытию микротрещин (табл.2), причем для жесткоцепных полимеров эффект выражен значительнее. При этом, одновременно с процессом упрочнения, в материале должен происходить процесс образования микродефектов вследствие высоких термоупругих напряжений, который может маскировать явление упрочнения, что и наблюдается в случае с полиамидом. Это особенно наглядно проявляется при термоциклировании материала в жидком азоте (рисунок). Для материала АГ-4В,

содержащего фенолформальдегидную смолу, после 15 термоциклов наблюдается заметное снижение прочности. Для полиамида снижение прочности происходит практически без предварительного упрочнения.

Таким образом, низкотемпературная термоударная обработка полимеров и материалов на их основе открывает новые пути для развития физических методов модифицирования полимерных композиционных материалов.

Л и т е р а т у р а

1. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М., Химия, 1980.
2. Капранов П.Н. Способ обработки изделий из пластмасс. А.с. 191101 (СССР) Бюлет. Изобр. №3, 1967.
3. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. Под ред. Е.Б.Тростянской. М., Химия, 1980.
4. Макушкин А.П. и др. Пласт. Массы, 1974, №1, с.48-49.
5. Злотников И.И., Струк В.А., Лисовский В.В. Влияние низкотемпературной обработки на свойства и структуру полимеров. Изв. АН БССР. Серия физико-технических наук, 1984. №3, с.34-37.
6. Злотников И.И. Влияние активированных силикатных наполнителей на свойства термореактивных смол. Изв. АН БССР. Серия физико-технических наук, 1990, №2, с.40-43.
7. Таблицы физических величин. Под ред. И.К.Кикоина. М., 1976.
8. Мэнсон С. Температурные напряжения и малоцикловая усталость. М., Машиностроение, 1974.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Наука, 1978.
10. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М., Мир, 1979.

УДК 539.4:620.179.16

Исследования физико-механических свойств жесткого пенополиуретана ППУ-3Ф акустическим методом

И.И.КРЮКОВ, В.П.ГНЮБКИН, О.О.КАРАПЕТЯН, А.В.ГОРСКИЙ

Проведены сопоставительные механические и акустические испытания на образцах ППУ-3Ф и установлены корреляционные зависимости, позволяющие решать задачи автоматизированного неразрушающего контроля физико-механических свойств материала.

При исследовании полимерных композиционных материалов широко применяются неразрушающие физические методы контроля [1-3], не обладающие недостатками, присущими разрушающим и аналитическим методам. Одним из десяти принятых видов неразрушающего контроля согласно ГОСТ 18353-73 является акустический. Существующие неразрушающие акустические методы контроля позволяют определять физико-механические характеристики материала с помощью установленных экспериментально корреляционных зависимостей между параметрами прочности или деформативности R и одним из акустических параметров (скорость распространения, коэффициент затухания у.з. колебаний) [4]. С этой целью проводится сопоставление акустически и механически испытаний на одних и тех же образцах и в результате статистической обработки устанавливают корреляционные зависимости между ними.

Экспериментально исследовались пеноблоки из жестких пенополиуретанов марки ППУ-3Ф, получаемых в соответ-

ствии с ТУ 3198-77 методом заливки и предназначенных для изготовления теплоизоляционно-силового слоя трехслойных конструкций [3]. Плотность пенополиуретанов (ППУ), называемая кажущейся [3] или относительной [5] изменяется в диапазоне 60-200 кг/м³. Средний размер газовых ячеек в твердом полимере в зависимости от плотности меняется от 2,5 до 0,1 мм, а толщина стенок от 5 до 120 мкм [5].

Из пеноблоков ППУ-3Ф (толщина 5,5 см, ширина 25 см и длина 600 см) разной плотности вырезались в направлении вспенивания образцы цилиндрической формы диаметром 30 мм и высотой 50 мм в количестве не менее 30-50 для каждой плотности.

Акустические измерения скорости распространения ультразвука (C_s) через образец проводились на ультразвуковом приборе УК-10ПМС с помощью пары стандартных пьезоэлектрических преобразователей с рабочей частотой 60 кГц. Образцы устанавливались в специальном устройстве, обеспечивающем прочность установки и равномерность прижима. Контакт пьезопреобразователей с образцами ППУ осуществлялся через эластичные полиуретановые протекторы толщиной 3 мм. Измерения на каждом образце проводили не менее 5 раз. После этого на универсальной испытательной машине ЦМГ-500 (ГДР) проводились разрушающие