

Теплоемкость и теплопроводность стеклоэпоксидов при криогенных температурах

А.Б. КРУГЛОВ, В.С. ХАРИТОНОВ

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

In this paper the results of an experimental investigation of specific heat and thermal conductivity of glass-fiber-reinforced epoxy composites (GFREC) in the temperature range of 5 to 300 K are presented. On the basis of these results the thermal conductivity and specific heat c_e of E-glass fibers and boundary resistance R_e at an interface between glass and epoxy are calculated. The formulas for calculations of thermal conductivity and specific heat of GFREC are proposed.

Полимерные композиционные материалы широко применяются в криогенике и аэрокосмической технике благодаря высоким значениям удельной прочности, теплоизолирующей способности и жесткости. В условиях одномерного и двумерного полей напряжений в материале стеклоэпоксиды пре- восходят по удельной прочности и теплоизолирующей способности стали 12Х18Н10Т, 304SS и титановые сплавы. Поэтому они используются в конструкциях высоконагруженных теплоизолирующих опор и подвесок [1, 12, 13]. Широко применяются стеклоэпоксиды и в качестве электроизоляционных материалов в сверхпроводящих магнитных системах, работающих при температурах жидкого гелия.

Для анализа физических процессов в низкотемпературных установках в стационарных и нестационарных температурных режимах требуется информация по теплофизическими свойствам конструкционных материалов, в том числе и высокопрочных стеклоэпоксидов, используемых в качестве электро- и теплоизоляторов.

В настоящее время данные по теплофизическими свойствам композитов с полимерной матрицей и их составляющих в диапазоне температур 4,2...300 K можно получить только экспериментально. С сопоставимой точностью можно рассчитать только теплоемкость композитов, предполагая, что она аддитивно зависит от свойств компонентов. Возможность же корректной расчетной оценки коэффициента теплопроводности композита, особенно в направлении, перпендикулярном армирующим слоям, существенно затруднена в силу следующих обстоятельств:

✓ теплопроводность эпоксидного связующего в композите ниже теплопроводности ненаполненного связующего, что связано с размерным эффек-

том [18] и изменением структуры эпоксида при полимеризации в тонких слоях [16];

✓ на теплопроводность композита заметное влияние оказывает контактное термическое сопротивление на границе эпоксид – стекловолокно;

✓ на теплопроводности композита оказывается и его пористость.

Расчеты теплопроводности и теплоемкости стеклоэпоксидов также осложняются недостатком данных по теплофизическими свойствам стекловолокон (*E*-стекло) в диапазоне температур 4...20 K.

В данной работе авторы, используя результаты экспериментальных исследований теплоемкости и теплопроводности ряда стеклоэпоксидов и эпоксидных связующих (табл. 1) [2] и известные литературные данные, определяли теплоемкость и теплопроводность *E*-стекла, термическое сопротивление границы стекловолокно – эпоксид и получили на этой основе формулы для расчета теплоемкости и теплопроводности стеклоэпоксидов в диапазоне температур 4,2...300 K.

Таблица 1
Состав исследованных материалов

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Объемное содержание <i>E</i> -стекла v_f	Тип полимерного связующего
Стеклотекстолит СКТФ-5КТ	1,83	0,47	Эпоксиремний-органическое
Стеклотекстолит СТЭФ-1	1,75	0,41	Эпоксиленол-формальдегидное
Стеклогластик 27-63С(1:0)	1,88	0,52	Эпоксиленольное
Стеклогластик 27-63"С"(1:1)	1,89	0,53	»
Связующее 27-63С	1,19	—	»
Эпоксидная композиция (0-1)	1,20	—	Эпоксидное

Теплоемкость *E*-стекла, эпоксидных связующих и стеклоэпоксидов

Удельная теплоемкость стеклоэпоксида плотностью ρ_c , с объемным содержанием эпоксидного связующего v_m и армирующей фазы v_f определяется как

$$c_e = (\rho_c)^{-1} (v_m \rho_m c_m + v_f \rho_f c_f), \quad (1)$$

где c_m и c_f , ρ_m и ρ_f – удельные теплоемкости и плотности связующего и армирующей фазы соответственно.

Соотношение (1) позволяет по измеренным значениям теплоемкостей стеклоэпоксида и эпоксидного связующего рассчитать теплоемкость армирующей фазы – волокон *E*-стекла. На рис. 2,а представлены результаты расчета теплоемкости *E*-стекла на основе измеренных значений теплоемкости стеклоэпоксида 27-63С(1:0) и его связующего (рис. 1). Можно видеть, что полученные данные по теплоемкости *E*-стекла при $T > 10$ К согласуются с теплоемкостью аморфного кварца [7, 17] и теплоемкостью *E*-стекла, рассчитанной по экспериментальным данным [8]. В интервале температур 25...10 К теплоемкость стекловолокна меняется по кубическому закону. Однако примерно с 8 К начинается существенное, превышающее погрешность вычислений отклонение расчетных значений теплоемкости *E*-стекла от кубической зависимости, которая характерна для стекол в области температур 4...10 К [17]. Данное отклонение, вероятно, связано с тем, что при вычислениях по формуле (1) использовались значения теплоемкости ненаполненного связующего, которые при низких температурах могут отличаться от значений теплоемкости

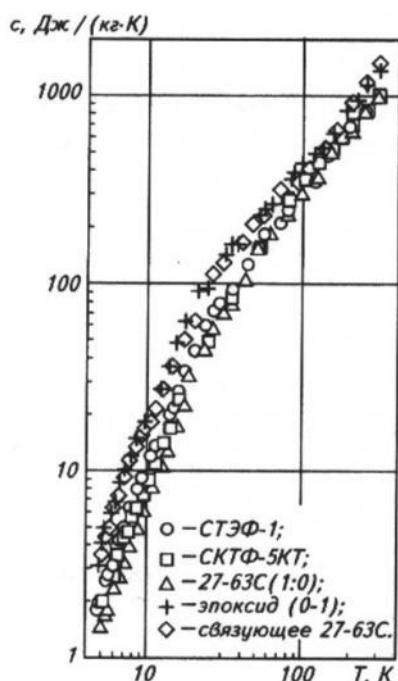


Рис. 1. Теплоемкость стеклоэпоксидов и эпоксидных связующих

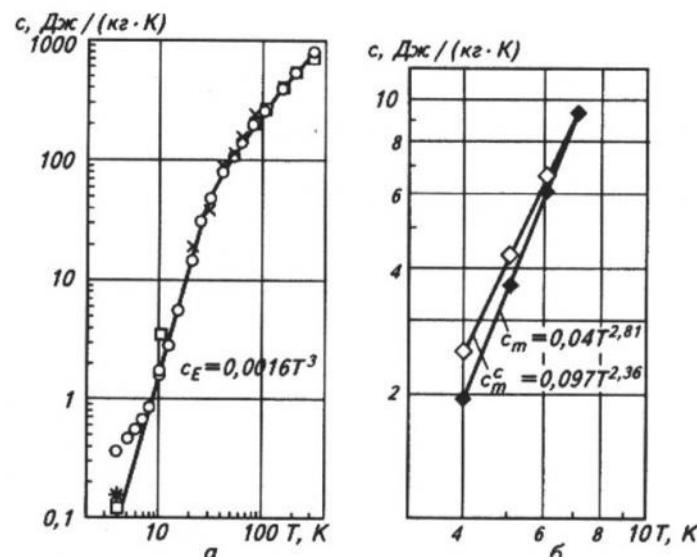


Рис. 2. Теплоемкость *E*-стекла (а) и эпоксида 27-63С (б):

○, —, — *E*-стекло, расчет по данным рис. 1; × – расчет по [8]; □ – аморфный SiO_2 ; * – стекло 7740 Corning [7, 17]; c_m^e – теплоемкость эпоксида в композите; c_m^n – теплоемкость ненаполненного эпоксида

связующего в композите. Действительно, если в вычислениях теплоемкости волокон *E*-стекла при $T \leq 8$ К вместо формулы

$$c_m^n = 0,04 T^{2,81}$$

использовать выражение

$$c_m^e = 0,0977 T^{2,36},$$

которое учитывает изменение теплоемкости эпоксида в композите (рис. 2,б), то полученные данные будут соответствовать зависимости

$$c_E = 0,0016 T^3,$$

описывающей теплоемкость волокон *E*-стекла и при температурах 10...25 К. Конечно, достоверность соотношения (2) требует дополнительной проверки прямыми измерениями. Интерполирующие зависимости, обобщающие данные по теплоемкости волокон *E*-стекла в интервале температур 4...300 К, представлены в табл. 2.

Теплоемкости эпоксидных связующих, полученные измерениями (27-63С; композиция 0-1), расчетом с использованием теплоемкости волокон *E*-стекла (связующие стеклотекстолиты СКТФ-5КТ, СТЭФ-1), и известные данные из литературы [5, 11, 14, 15, 16] представлены на рис. 3. Хорошо видно, что теплоемкости эпоксидов в диапазоне температур 4...300 К обобщаются единой зависи-

Таблица 2
Теплоемкость *E*-стекла и эпоксидов

c_e , Дж/(кг·К)	$4 < T \leq 25$ К	$c_e = 0,0016 T^3$
	$25 \leq T \leq 300$ К	$c_e = -41,84 + 3,01 T - 0,00069 T^3$
c_m , Дж/(кг·К)	$4 < T \leq 50$ К	$c_m = 0,992 - 1,1165 T + 0,429 T^2 - 0,0118 T^3 + 0,00011 T^4$
	$50 \leq T \leq 300$ К	$c_m = -25,00 + 4,757 T + 0,0571 T^2$

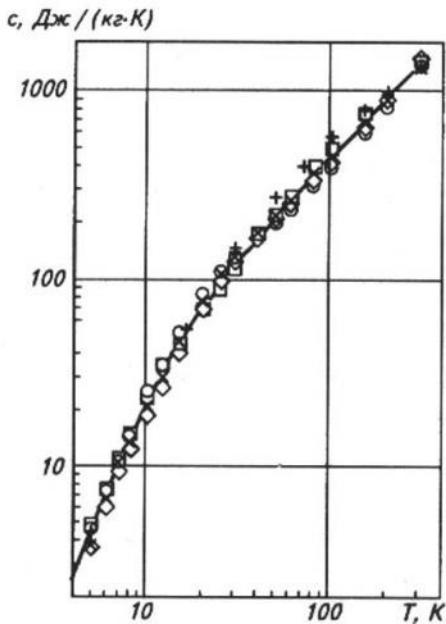


Рис. 3. Теплоемкость эпоксидных связующих композитов:
 ♦ – 27-63С; ○ – СТЭФ-1; □ – СКТФ-5КТ; ✕ –
 эпоксида (0-1); + – аморфного
 ПММА [10]; *, △, ▽, ● – эпоксидные смолы [5, 11, 13];
 — – осредняющая зависимость

мостью (табл. 2), описывающей рассматриваемую совокупность данных с погрешностью $\pm 20\%$. Использование этой интерполирующей зависимости и зависимости, описывающей теплоемкость волокон E-стекла, позволяет провести оценку теплоемкости любого стеклоэпоксида в диапазоне температур 4...300 К.

Теплопроводность стеклоэпоксидов

Формулы, определяющие продольную $\Lambda_{||}$ и поперечную Λ_{\perp} теплопроводности исследованных стеклоэпоксидов, получим, определив методом сечений Релея [4] $\Lambda_{||}^0$ и Λ_{\perp}^0 элементарной ячейки композита (рис. 4), которая содержит единичное стекловолокно, окруженное эпоксидной матрицей.

Используя условие адиабатичности на границах контакта волокна и матрицы, которые расположены параллельно тепловому потоку (рис. 4), и условия изотермичности на границах, перпендикулярных тепловому потоку (плоскости 1 – 4), получим

$$\Lambda_{||}^0 = v \lambda_f + (1 - v) \lambda_m; \quad (3)$$

$$\frac{1}{\Lambda_{\perp}^0} = \frac{(1 - \sqrt{v_f})}{\lambda_m} + \frac{1}{(2R_c/a + 1/\lambda_f)^{-1} + (1/\sqrt{v_f} - 1)\lambda_m}, \quad (4)$$

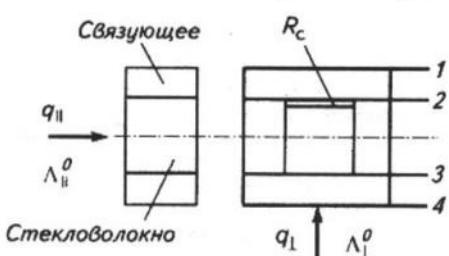


Рис. 4. Элементарная ячейка композита

где λ_f и λ_m – коэффициенты теплопроводности волокна и матрицы;
 v_f и a – объемное содержание волокна и размер его эквивалентного сечения;
 R_c – термическое сопротивление перпендикулярных к тепловому потоку границ контактного слоя.

Будем полагать, что $\Lambda_{||}^0 = \Lambda_{\perp}^0$ для всех исследованных композитов (см. табл. 1), $\Lambda_{||}^0 = \Lambda_{\perp}^0$ у однородного стеклоэпоксида 27-63С(1:0), а теплопроводность вдоль армирующих слоев перекрестно армированного стеклоэпоксида 27-63С(1:1) и стеклотекстолита СКТФ-5КТ

$$\Lambda_{||}^0 = 0,5(\Lambda_{||}^0 + \Lambda_{\perp}^0). \quad (5)$$

Учтем влияние пористости композита на его теплопроводность. Пористость v_p даже очень тщательно изготовленных композитов может составлять 1 – 2 %. Так как поры находятся в полимерной матрице, то пористость матрицы v_p и объемное содержание армирующей фазы v_f определяются выражениями:

$$v_p = v_c / (1 - v_f); \quad (6)$$

$$v_f = [\rho_c - (1 - v_p) \rho_m] / (\rho_f - \rho_m), \quad (7)$$

где ρ_c , ρ_f , ρ_m – плотности композита, стекловолокна и эпоксида.

Коэффициент теплопроводности пористого связующего в композите λ_m^c можно вычислить по v_p и теплопроводности непористого связующего λ_m , например по формуле Эйкена [6]:

$$\lambda_m^c = \lambda_m (1 - v_p)(1 + v_p/2)^{-1}. \quad (8)$$

Приняв $v_p = 2\%$ и проведя вычисления по формулам (6) и (7), например, для 27-63С(1:0) получим $v_f = 0,53$, $v_p = 4\%$, а $\lambda_m^c = 0,94\lambda_m$.

При расчете коэффициента теплопроводности матрицы в композите λ_m^c помимо пористости необходимо учесть размерный эффект – зависимость теплопроводности материала от его размеров и особенности проявления размерного эффекта в аморфных веществах [18], а также изменение теплопроводности эпоксида при полимеризации в композите [16]. Количественные оценки размерного эффекта показывают, что теплопроводность эпоксида в композите 27-63С(1:0) уменьшается на $\Delta \lambda_p \approx 0,007 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, т.е. на 10 % при $T = 4\ldots10 \text{ К}$. Совместное действие пористости и размерного эффекта (рис. 5) приводит к заметному уменьшению теплопроводности эпоксида [при $T = 4\ldots10 \text{ К}$ ($\lambda_m - \lambda_m^c$) / $\lambda_m^c \approx 20\%$]. Провести количественные оценки изменения теплопроводности эпоксида при полимеризации в композите, армированном волокнами стекла, в настоящее время не представляется возможным, так как экспериментальные данные, характеризующие это изменение, отсутствуют. Поэтому в последующих расчетах учитывалось изменение теплопроводности эпоксида, связанное

только с пористостью и размерным эффектом.

Теплопроводность *E*-стекла и контактное термическое сопротивление границы раздела фаз Теплопроводность стекловолокна в композите

Используя результаты измерений теплопроводности однородного стеклоэпоксида 27-63С(1:0) вдоль $\lambda_{||}$ и перпендикулярно λ_{\perp} армирующим волокнам, теплопроводности связующего, результаты оценки изменения теплопроводности связующего, по (3), (4) определим теплопроводность стекловолокон и термическое сопротивление границы контакта волокно – эпоксид. Расчет дает эффективное значение λ_c^e , теплопроводности стекловолокна в композите, так как мы не можем учесть полностью и с достаточной точностью изменение теплопроводности полимера в композите. Значения λ_c^e , полученные по теплопроводности однородного стеклоэпоксида 27-63С(1:0) и его связующего с учетом пористости и размерного эффекта, представлены на рис. 5. Значения λ_c^e согласуются при $T \geq 20$ К с результатами прямых измерений теплопроводности волокон *E*-стекла в диапазоне температур 4...80 К [3] и справочными данными при $T = 300$ К [9].

Термическое сопротивление границы контакта

При расчете Λ_{\perp} для $T < 20$ К необходимо учитывать термическое сопротивление границы контакта R_c [12]. Действительно, в этой области температур поперечная теплопроводность композитов, армированных высокомодульными волокнами, убывает с понижением температуры быстрее, чем теплопроводности матрицы и армирующей фазы, и

может стать даже меньше теплопроводности матрицы (рис. 5). Коэффициент теплопроводности Λ'_{\perp} (см. рис. 5), рассчитанный для стеклоэпоксида 27-63С(1:0) с использованием расчетных значений λ_f^e и λ_m^e по формуле (4) при $R_c = 0$, согласуется с экспериментом λ_{\perp} только при $T > 20$ К, а при $T < 20$ дает существенно завышенные значения. Так, при $T = 5$ К Λ'_{\perp} больше λ_{\perp} на 50 %. Значения R_c , рассчитанные по формуле (4) с использованием величины характерного диаметра стекловолокна $d_c = 10$ мкм ($a = 8,86$ мкм), представлены на рис. 6. Термическое сопротивление контакта R_c ($\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$) обобщается в диапазоне температур $T = 4 \dots 15$ К зависимостью

$$R_c = (2,86 \cdot 10^{-3}) T^{-2,67}. \quad (9)$$

Сопротивление контакта быстро убывает с ростом температуры. При $T > 20$ К в (4) его можно не учитывать.

Расчет теплопроводности стеклоэпоксида 27-63С(1:1) и стеклотекстолита СКТФ-5КТ

Результаты расчетов коэффициентов теплопроводностей $\Lambda_{||}$, Λ_{\perp} стеклоэпоксида 27-63С(1:1) и стеклотекстолита СКТФ-5КТ по определенным выше значениям λ_f^e , λ_m^e и R_c при $v_c = 2\%$ представлены на рис. 7, a, б. Коэффициент теплопроводности эпоксидного связующего стеклотекстолита СКТФ-5КТ в диапазоне 4...80 К был заимствован из [3], а в интервале 80...300 К определен экстраполяцией до величины 0,22 Вт/(м·К) при $T = 300$ К. Практически для всего температурного интервала наблюдается совпадение с точностью в 15 % расчетных и экспериментальных данных. В диапазоне 4...15 К расчетные значения Λ_{\perp} стеклоэпоксида 27-63С(1:1) описывают экспериментальные данные несколько хуже. Здесь максимальное отклонение составляет 20 %.

Основные результаты и выводы

В представленной работе в результате экспериментального и расчетного исследования определены

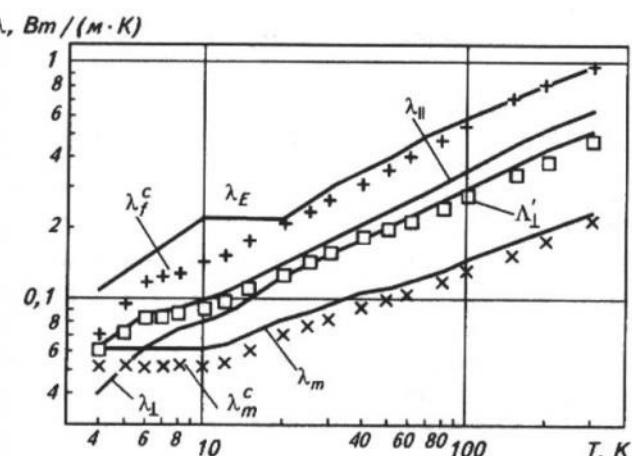


Рис. 5. Результаты расчета коэффициентов теплопроводности стекловолокна λ_f^e и полимерной матрицы λ_m^e по экспериментальным значениям теплопроводности стеклоэпоксида 27-63С(1:0) $\lambda_{||}$, λ_{\perp} и его связующего λ_m ; \times – λ_m^e с учетом пористости ($v_c = 2\%$) и размерного эффекта; $+$ – λ_f^e ; \square – λ_{\perp}' – расчет при $R_c = 0$. Сплошными линиями представлены результаты измерений; λ_E – теплопроводность волокон *E*-стекла по данным [3, 9]

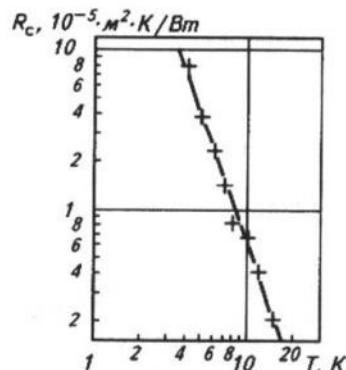


Рис. 6. Термическое сопротивление границы стекло – эпоксид:
+ – расчет при $v_c = 2\%$; — – обобщающая зависимость

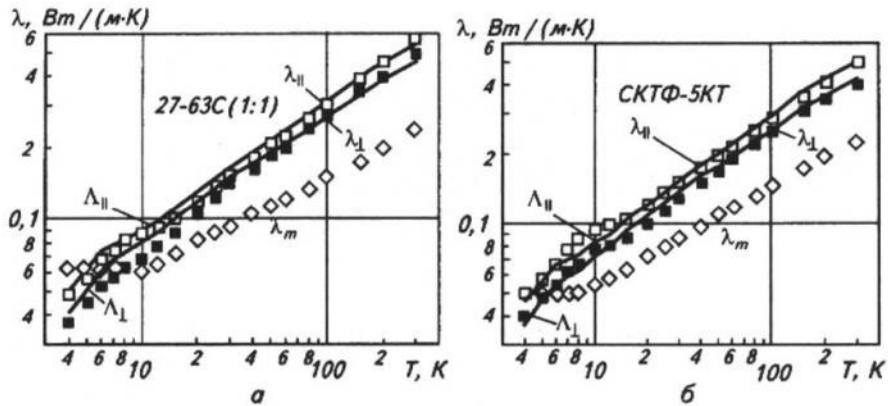


Рис. 7. Теплопроводность стеклоэпоксидов 27-63С(1:1) и СКТФ-5КТ: $\Lambda_{||}$, Λ_{\perp} – расчет; $\lambda_{||}$, λ_{\perp} , λ_m – измерения

ны значения теплоемкости волокон *E*-стекла, обобщены экспериментальные данные по теплоемкостям эпоксидов, предложены зависимости для оценки теплоемкости стеклоэпоксидов при температурах 4...300 К. Показано, что теплоемкость эпоксида в композите при температурах жидкого гелия может заметно отличаться от теплоемкости ненаполненного эпоксида.

Показано, что теплопроводность стеклоэпоксидов с основными схемами армирования можно рассчитать с достаточной точностью, используя общую для рассмотренных композитов элементарную ячейку, значения теплопроводности эпоксидной матрицы, пористости композита, коэффициент теплопроводности волокон *E*-стекла и термическое сопротивление R_c на границе раздела фаз.

Изменение теплофизических свойств полимерной матрицы в композите желательно исследовать более подробно. Для этого необходимо кроме прецизионных измерений теплоемкости и теплопроводности волокон *E*-стекла, провести измерения теплоемкости и теплопроводности связующего и двух образцов одностороннего композита с различными объемными содержаниями армирующей фазы. Отдельно необходимо определить пористость образцов.

Список литературы

- Буров Л.А. Применение полимерных композиционных материалов в криогенном оборудовании. Обзорная информация. – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1987.
- Деев В. И., Круглов А.Б., Куценко К.В., Лаврухин А.А., Харитонов В.С. Исследование теплофизических свойств полимерных композиционных материалов при низких температурах // Инженерная физика. 2000. № 4.
- Дмитриевский Ю.П., Козуб С.С. Теплопроводность конструкционных стеклопластиков в интервале температур 4...80 К. Препринт ИФВЭ 84-186. – Серпухов, 1984.
- Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974.
- Кожевников И.Г., Новицкий А.И. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: Справочник. – М.: Машиностроение, 1982.
- Миснап А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. – М.: Мир, 1968.
- Справочник по физико-техническим основам криогеники / Под ред. М.П. Малкова. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
- Справочник по электротехническим материалам. Т. 2. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
- Справочник по композиционным материалам. В 2 кн. Кн. 1 / Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988.
- Hartwig G. Reinforced polymers at low temperatures. Advances in Cryogenic Engineering Materials / Ed. by R.P. Reed and A.F. Clark. Plenum Press, New York and London, 1982, V28.
- Hartwig G. Low temperature properties of resins and their correlations. Advances in Cryogenic Engineering / Ed. by K.D. Timmerhaus and R.P. Reed and A.F. Clark. Plenum Press, New York and London, 1976, V. 22.
- G. Hartwig. Low temperature properties of epoxy resins and composites. Advances in Cryogenic Engineering / Ed. by K.D. Timmerhaus and R.P. Reed and A.F. Clark. Plenum Press, New York and London, 1978, V. 24.
- Kasen M.B. Composite materials for cryogenic structures. Advances in Cryogenic Engineering / Ed. by K.D. Timmerhaus and R.P. Reed and A.F. Clark. Plenum Press, New York and London, 1978, V. 24.
- Kelham S., Rosenberg H.M. Thermal conductivity and specific heat of epoxy resins from 0,1-80 K // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1981, V.14, № 11.
- Nicholls C.I., Rosenberg H.M. The excitation spectrum of epoxy resins; specific heat and thermal conductivity at low temperatures // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1984, V.17.
- Scheibner W., Jackel M. Thermal conductivity and specific heat of an epoxy resin/epoxy resin composite material at low temperatures. Physica status solidi (a), 1985, A87.
- Stephens R.B. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of noncrystalline dielectric solids. Physical Review B, V8, №6, 1973.
- Zaitlin M.P., Anderson A.C. Phonon thermal transport in noncrystalline materials. Physical Review B, V. 12, №10, 1975.