

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПАУНДА НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Ю. Н. ШУМИЛОВ

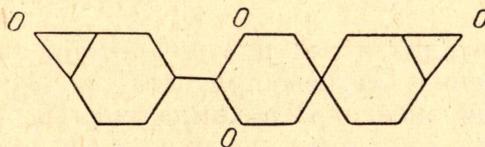
(Представлена научным семинаром кафедры ЭИКТ)

В последние годы за рубежом и в Советском Союзе создан новый класс циклоалифатических эпоксидных смол, не содержащих фенольных колец. Эти смолы обладают высокой стойкостью к тепловой деструкции, слабо подвержены влиянию ультрафиолетового облучения и позволяют создавать компаунды с высокой трекинговой стойкостью.

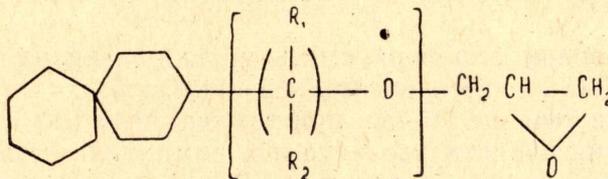
Изучение электрофизических характеристик компаундов на основе циклоалифатических смол представляет большой интерес как с научной, так и с технической точки зрения. В настоящей работе приведены результаты исследования электрической и механической прочности ненаполненных компаундов на основе циклоалифатической смолы СУ=180, производства фирмы Цыба, Швейцария.

Смола СУ=180 представляет смесь 2-х компонент:

1. Смолы Аралдит СУ=175 (30%), имеющей структурную формулу:



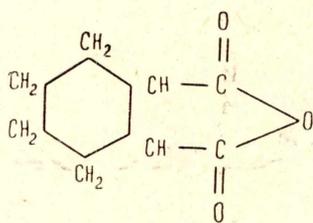
2. Смолы следующего химического состава (70%).



Эпоксидное число смолы СУ=180 было равно 21,8, и эпоксидный эквивалент — 192,5.

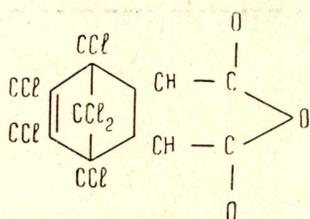
В качестве отвердителей использовались гексагидрофталевый ангидрид (ННРА), хлорендик ангидрид (НЕТ) и их смеси, взятые с различным процентным соотношением.

Гексагидрофталевый ангидрид (ННРА).



Молекулярный вес — 154.  
Температура плавления — 35° С.

#### Хлорендик ангидрид (НЕТ)



Молекулярный вес — 371.  
Температура плавления — 238° С.

Хлорендик ангидрид в качестве отвердителя был выбран из следующих соображений. По нашему предположению, некоторое количество хлора, введенного в молекулярную цепь компаунда вместе с отвердителем, может привести к увеличению сил межмолекулярного взаимодействия за счет образования прочных связей (узлов) между соседними звеньями и молекулярными цепями полимера. Это может вызвать увеличение предела прочности при хрупком разрушении и рост относительного удлинения при вынужденно-эластической деформации полимера [1, 2]. Кроме этого, закрепленные в структуре компаунда электроотрицательные атомы хлора могут привести к росту концентрации ловушек для электронов проводимости, появляющихся в диэлектрике при напряженности электрического поля, соответствующих области выполнения закона Пуля и Френкеля [3, 4]. Увеличение концентрации ловушек может повысить стойкость компаунда к образованию древесных побегов-дендритов, являющихся начальными стадиями разрушения эпоксидной изоляции при длительном воздействии переменного напряжения.

Применение хлорендик ангидрида привлекает также с точки зрения возможности повышения нагревостойкости и улучшения удельного объема сопротивления эпоксидного компаунда [5, 6, 7]. Кроме этого, эффе́ктический сплав хлорендик ангидрида с гексагидрофталиевым является жидким при комнатной температуре, что облегчает работу с указанной смесью отвердителей.

В табл. 1 приведены рецептуры исследуемых компаундов и режим их отверждения.

При изготовлении образцов смесь не вакуумировалась. После отверждения в течение 24 час. образцы извлекались из литьевых форм и доотверждались в течение 76 час. при температуре 100° С.

Для сравнения свойств исследуемых компаундов желательно было иметь образцы с близкой степенью отверждения. Поэтому в качестве первого этапа работы нами были произведены исследования кинетики отверждения компаундов с целью выбора режимов полимеризации, обеспечивающих близкую степень пространственной сшивки. Кинетика и степень отверждения образцов оценивалась с помощью определения в процессе отверждения инфракрасных спектров в диапазоне волновых чисел 910  $см^{-1}$ , позволяющих проследить исчезновение эпоксидных групп в процессе отверждения эпоксидной смолы. Было установлено,

Рецептура и режим отверждения исследуемых компаундов

| № п. п. | Рецептура компаундов |   | Режим отверждения                             |
|---------|----------------------|---|---|
| 1       | 180<br>ННРА<br>НЕТ   | 100 в. ч.<br>72 в. ч. (о)<br>—              | 5 час. при 100°C + 18 час.<br>при 150°C       |
| 2       | 180<br>ННРА<br>НЕТ   | 100 в. ч.<br>64 в. ч.<br>19,2 в. ч. (10%)   | 24 час. при 100°C                             |
| 3       | 180<br>ННРА<br>НЕТ   | 100 в. ч.<br>55,6 в. ч.<br>38,4 в. ч. (20%) | 24 час. при 100°C                             |
| 4       | 180<br>ННРА<br>НЕТ   | 100 в. ч.<br>—<br>153 в. ч. (80%)           | Отверждение происхо-<br>дит во время смешения |

Примечание: в скобках указано содержание хлорэндик ангидрида в смеси в процентах от расчетного стехиометрического соотношения.

что видимое изменение числа эпоксидных групп при данном режиме отверждения прекращается после следующих времен: 100 час. для рецептуры 1; 100 час. для рецептуры 2; 20 час. для рецептуры 3 и 2 час. для рецептуры 4. Считая, что после указанных времен дальнейшее отверждение компаундов происходит весьма медленно, мы выбрали время отверждения равным 100 час. для всех рецептур, и считали, что в этом случае приведенный в табл. 2 температурный режим давал возможность получать образцы с наиболее близкой степени отверждения.

Полезно отметить, что в данном случае хлорэндик ангидрид играл роль ускорителя реакции отверждения.

Для исследований электрической прочности использовались электроды 2-х типов: острое — плоскость и сфера — плоскость. Для электродов острое — плоскость радиус закругления острия был в пределах 15—78 микрон и расстояние между электродами 0,1—0,8 мм. Для электродов сфера — плоскость радиус сферы равнялся 7,5 мм и расстояние между электродами 0,3 мм.

Измерение электрической прочности проводилось в среде трансформаторного масла при комнатной температуре. Напряжение частотой 50 гц подводилось плавно до пробоя со скоростью 2 кв/мин. В качестве электродов использовался слой аквадага.

На рис. 1, а приведены результаты измерения электрической прочности компаунда в зависимости от весовых частей хлорэндик ангидрида в эфтектическом сплаве отвердителей. Из приведенного рисунка видно, что среднее значение электрической прочности компаундов возрастает с увеличением процентного содержания хлорэндик ангидрида в смеси. Максимальное значение средней электрической прочности приходится на компаунд, содержащий 38,4 весовых части (в. ч.) ангидрида (20% от стехиометрического соотношения), причем для электродов острое — плоскость электрическая прочность возрастает в 2,5 раза, для электро-



дов сфера — плоскость — примерно в 1,7 раза. Таким образом, добавление в рецептуру компаунда 20% хлорендик ангидрида приводит к заметному увеличению электрической прочности как в резко неравномерном, так и в слабо неравномерном электрическом поле.

Параллельно для этих же составов производилось определение механических характеристик при комнатной температуре: предела прочности при растяжении  $\sigma_p$ ; предела прочности при изгибе  $\sigma_u$  и относительного удлинения  $\epsilon$ . При определении указанных характеристик для каждого образца записывалась диаграмма «усилие-деформация».

На рис. 1, а приведены средние значения указанных характеристик, соответствующих измерениям, выполненным на 5—7 образцах. Из рис. 1, а видно, что при увеличении содержания хлорендик ангидрида возрастают  $\sigma_p$ ,  $\sigma_u$  и  $\epsilon$ . Причем так же, как и в случае электрической прочности, перечисленные характеристики имеют максимум при содержании ангидрида НЕТ 20%.

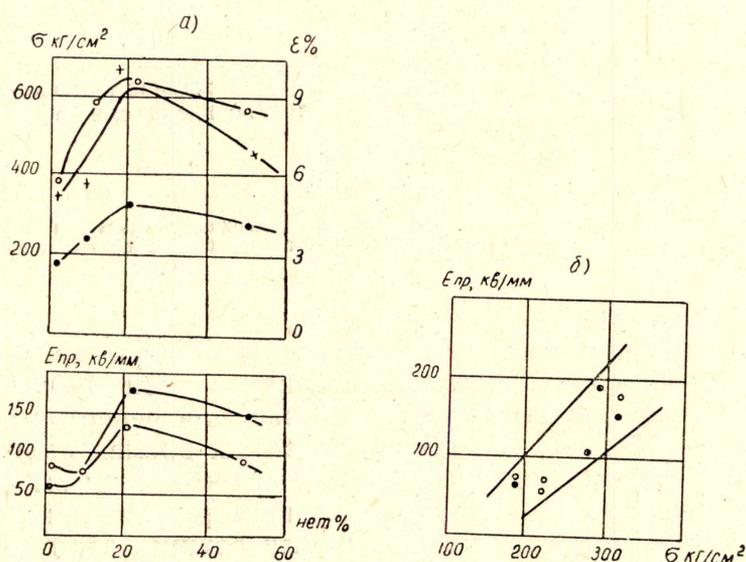


Рис. 1. Зависимость электрических и механических свойств компаунда от процентного содержания хлорендик ангидрида: а) 1 — электроды «сфера—плоскость»; 2—электроды «острие—плоскость»; 3 —предел прочности при растяжении; 4 — предел прочности при изгибе; 5 — относительное удлинение при разрыве, б) 6 — связь между электрической и механической прочностью компаунда

Характерно, что при сопоставлении электрической и механической прочности исследуемых рецептур можно заметить тенденцию роста электрической прочности с увеличением механической прочности (рис. 1, б).

Микроскопические исследования показали, что в компаунде, содержащем 96 в. ч. хлорендик ангидрида, имеется большое количество газовых пор, которые остались в быстротвердеющем компаунде после заливки в формы. Очевидно, присутствие газовых пор явилось основной причиной снижения электрической и механической прочности компаунда при большем содержании хлорендик ангидрида.

Из литературы известно, что при длительном воздействии переменного напряжения с острых углов залитых металлических электродов и с поверхности ионизирующих газовых включений начинается прорастание дендритов — полых трубочек, заполненных газом и образующихся

в результате микроскопических пробоев диэлектрика в области локальных максимальных напряженностей электрического поля [3, 4]. Рост дендритов приводит к снижению длительной электрической прочности и завершается пробоем изоляции. Рост дендритов нами изучался в электродах острие — плоскость путем наблюдения за моментом появления дендрита и его ростом через специальное оптическое приспособление. Было установлено, что добавление хлорендик ангидрида изменяет характер и форму образующихся дендритов и приводит к значительному увеличению дендритостойкости компаунда.

Таким образом, добавление хлорендик ангидрида к циклоалифатической смоле приводит к ускорению скорости отверждения и улучшает электрические и механические свойства компаунда, изученные при комнатной температуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. «Химия», 1967.
2. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, 1963.
3. O. S. Pratt. Ann. Rep. NRC Conf. on Electr. Insulation, 1965, p. 74.
4. I. H. Mason. Lectures at Symposium on „Polymer as Electrical Insulation“, London, 1971.
5. Ч. Харпер. Заливка электронного оборудования синтетическими смолами. «Энергия», 1964.
6. H. Lee, K. Neville. Handbook of Epoxy resin, 1967.