

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ЭПОКСИДНОГО КОМПАУНДА ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ

Р. М. КЕССЕНИХ, Ю. П. ПОХОЛКОВ, А. В. ПЕТРОВ, Б. Л. ПЕТРИ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной
и кабельной техники)

Известно, что в настоящее время имеет широкое применение эпоксидные смолы, отвержденные различными отвердителями. Нами применена рецептура эпоксидного компаунда на основе смолы ЭД-6 с фталевым ангидридом. В качестве наполнителя использовался кварцевый песок, температура отверждения 140°C в течение 24 часов. Указанный компаунд был применен для заливки роторов малогабаритных электрических машин и поэтому возникла задача изучения теплового старения. В качестве критерия теплового старения были выбраны механические и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов. Изучение теплового старения производилось при трех температурах 140, 160 и 180°C в течение 2000 часов. Диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) измеряли с помощью дифференциального моста на звуковых частотах с точностью 10% [1].

Механические характеристики (модуль упругости, удельная ударная вязкость, сопротивление разрыву и сопротивление изгибу) изучались стандартными методами на кафедре сопротивления материалов ТПИ.

Результаты эксперимента

1. Удельная ударная вязкость

Удельная ударная вязкость изучалась для наполненного и ненаполненного компаундов, состаренных при температурах 140 и 160°C в течение 600 часов. Как видно из приведенных кривых (рис. 1, а и б), удельная ударная вязкость ($\sigma_{\text{уд.уд}}$) наполненных компаундов в первые 100—150 часов старения увеличивается, причем при температуре старения 160°C наблюдается более резкий рост $\sigma_{\text{уд.уд}}$. по сравнению с эпоксидным компаундом, состаренным при температуре 140°C . Затем устанавливается равновесное значение удельной ударной вязкости и ее абсолютное значение лежит в пределах $10 \div 20 \text{ кг} \cdot \text{см}/\text{см}^2$. Увеличение ударной вязкости эпоксидного компаунда обусловлено дополнительным отверждением при повышенных температурах; тенденция к снижению $\sigma_{\text{уд.уд}}$ может быть объяснена появлением хрупкости, обусловленной жестко сшитой структурой (результат дополнительной сшивки). Эпоксидные компаунды относятся к структурированным полимерам, находящимся в стеклообразном состоянии.

В терморезактивных компаундах типа эпоксидных наблюдается большая нерегулярность сетки с высокой частотой сшивок. Поэтому

одновременно появляется твердость и хрупкость, увеличивается модуль упругости, сопротивление сжатию и растяжению, снижается относительное удлинение. Однако термостабильность и термостойкость повышаются [2, 3, 4]. Наполнение эпоксидных полимеров мелкодисперсным кварцевым песком приводит к значительному снижению удельной ударной вязкости. При старении наполненных компаундов примерно до 200 ча-

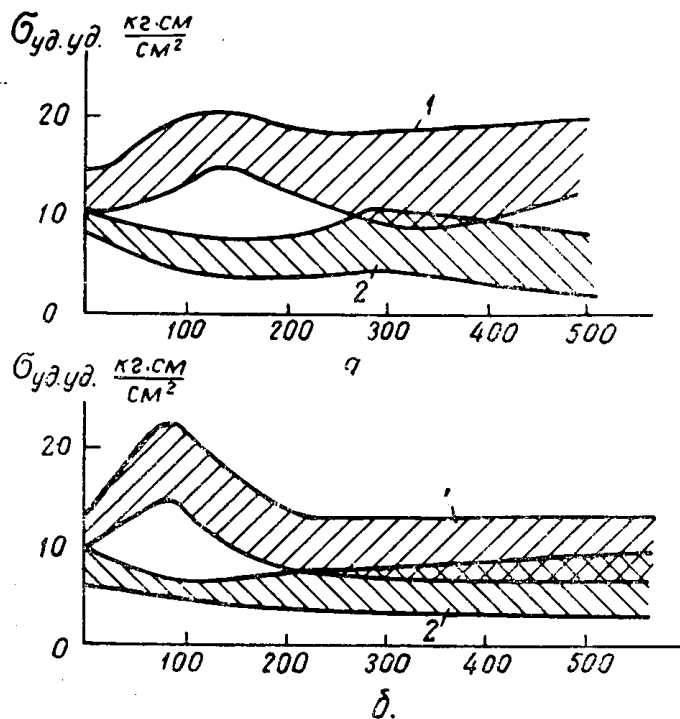


Рис. 1. Зависимость $\sigma_{уд.уд.}$ от времени старения эпоксидного компаунда: а) при температуре старения 140°C: 1 — ненаполненный, 2 — наполненный; б) при температуре старения 160°C: 1 — ненаполненный, 2 — наполненный

сов характерно монотонное весьма незначительное снижение удельной вязкости, а затем идет ее возрастание и стабилизация на одном уровне. Наиболее заметные изменения удельной вязкости протекают в компаунде, состаренном при температуре 140°C, когда вплоть до 500 часов старения с очень малой скоростью идет снижение $\sigma_{уд.уд.}$. При температуре 160°C наблюдается спокойное поведение — установление $\sigma_{уд.уд.}$ на одном уровне. Поэтому можно сделать предположение, что отверждение компаунда было бы целесообразно проводить ступенчато при температурах 140 и 160°C.

Абсолютные значения удельной ударной вязкости наполненного эпоксидного компаунда, состаренного при температурах 140 и 160°C, лежат в допустимых границах, характерных для структурированных полимеров.

2. Модуль упругости при растяжении и нормальное напряжение в момент разрушения

Указанные характеристики определялись только для ненаполненного эпоксидного компаунда, состаренного при трех температурах 140, 160 и 180°C в течение 200 часов. Результаты сведены в табл. 1.

Модуль Юнга эпоксидного ненаполненного и несостаренного компаунда имеет значение, равное 435 кг/мм^2 ; аналогичные величины E характерны и для других структурированных полимеров. Увеличение температуры старения приводит к снижению модуля Юнга примерно на 8—18% за 200 часов старения.

Таблица 1

Показатели*	Температура старения, °С			
	20	140	160	180
$E, \text{ кг/мм}^2$	435	397	359	362
$\frac{\Delta E}{E} \%$	—	8,5	17,5	16,5
$\sigma_p, \text{ кг/мм}^2$	3,41	2,94	3,28	3,05

*) Усредненные значения.

Снижение модуля упругости после старения в течение 200 часов может служить некоторым косвенным доказательством разрыхления структуры эпоксидного компаунда вследствие потери веса. Предел прочности на разрыв при старении компаунда снижается незначительно.

3. Временное сопротивление изгибу

Обработка результатов механических испытаний образцов эпоксидных компаундов была проведена в соответствии с [5]. Анализ ряда видов распределения величин [6, 7, 8, 9] позволил использовать для описания распределения величины предела прочности на изгиб эпоксидного компаунда Υ — распределение

$$f(x) = \frac{\lambda^N x^{N-1} \exp[-\lambda x]}{\Gamma(N)}. \quad (1)$$

В [6] это распределение представлено как

$$\varphi(r) = \frac{r^{m-1}}{C^m (m-1)!} \exp\left(-\frac{r}{c}\right), \quad (2)$$

сделав в уравнении (2) замену $x = 2 \frac{r}{c}$, можно получить

$$\varphi(x) = \frac{x^{m-1}}{2^m \Gamma(m)} \exp\left(-\frac{x}{2}\right). \quad (3)$$

Уравнение (3) есть уравнение хи-квадрат распределения с $\lambda = 0,5$. Другими словами гамма-распределение есть частный случай хи-квадрат распределения.

Параметры N и λ в выражении (1) и параметры m и c в выражении (3) находятся достаточно легко.

В соответствии с [8]

$$N = \frac{\bar{x}^2}{D}, \quad \text{а} \quad \lambda = \frac{\bar{y}}{D}$$

в то же время, если $c = \frac{1}{\lambda}$, тогда $m = N$. Анализируя выражение функции (3), можно сказать, что число степеней свободы равно $2m$. Тогда общее выражение функции распределения

$$F(r) = p_0 \left(\frac{2r}{c}\right). \quad (4)$$

Квантили этой функции определяются по табл. 1, 6 п. [6]. Из уравнения (4) следует простое выражение для квантилей γ -распределения

$$Z_p = \frac{c}{2} x_p,$$

а x_p — определяется по табл. 1, 6 п. [6].

Квантили могут быть определены также через параметры m и c . Если обозначим $\frac{2m}{x_q} = r_1$ (6), а $\frac{2m}{x_p} = r_2$ (7) при этом $q = 1 - p$, где x_p и x_q — квантили, χ^2 — квадрат распределения с $2m$ степенями свободы, то из уравнения (4) получим

$$Z_p = \frac{mc}{r_2}, \quad (8)$$

$$Z_q = \frac{mc}{r_1}. \quad (9)$$

Значения коэффициентов r_1 и r_2 даны в табл. 1, 9 п [6] для $p = 0,8 - 0,999$.

Применяя описанную методику, мы рассчитали параметры гамма-распределения величины $\sigma_{\text{инт}}$. Данные расчета приведены в табл. 2. Кроме указанных параметров в таблице приведен коэффици-

Таблица 2

Время старения (час)	Параметры распределения	\bar{x}	D	$\frac{1}{\lambda} = C$	N	$v, \%$	$N \cdot C$	q_{486}	Примечание
0 часов старения		1070	194813	182	6	40,8	1090	0,05	
	200	1154	195769	170	7	37,8	1190	0,025	
	400	1146	240830	210	5	44,7	1050	0,05	
	600	1134	225215	197	6	40,8	1180	0,04	
	1000	1133	142715	126	12	22,8	1510	0,01	
	1500	598	71763	120	5	44,7	600	0,2	
$t = 140^\circ\text{C}$		1070	194813	182	6	40,8	1090	0,05	
	200	1154	195769	170	7	37,8	1190	0,025	
	400	1146	240830	210	5	44,7	1050	0,05	
	600	1134	225215	197	6	40,8	1180	0,04	
	1000	1133	142715	126	12	22,8	1510	0,01	
	1500	598	71763	120	5	44,7	600	0,2	
$t = 160^\circ\text{C}$		1070	194813	182	6	40,8	1090	0,05	
	200	1263	275382	218	6	40,8	1310	0,025	
	400	1191	173472	145	8	35,3	1160	0,025	
	600	1154	209427	181	6	40,8	1090	0,05	
	1000	1197	147308	123	10	31,6	1230	0,01	
	1500	860	65670	76	11	30,1	836	0,075	
$t = 180^\circ\text{C}$		1070	194813	182	6	40,8	1090	0,05	
	200	1171	228623	195	6	40,8	1170	0,04	
	400	957	190038	198	5	44,7	990	0,1	
	600	740	160153	216	3	57,7	648	0,2	
	1000	804	34331	43	18	23,5	775	0,15	
	1500*)	768	17448	23	34	17,1	784	0,38	

*) При больших N распределение стремится к нормальному, поэтому q_{486} в двух последних строчках получены из нормального закона.

ент вариации v , выраженный в процентах. Нестаренные образцы эпоксидного компаунда имеют среднее значение $\sigma_{изг}$, равное $\approx 1070 \text{ кг/см}^2$ (табл. 2). При этом 5% всех образцов может иметь $\sigma_{изг} \leq 486 \text{ кг/см}^2$. Эта величина и была взята за контрольную.

При старении образцов эпоксидного компаунда при температуре 140, 160 и 180°C $\sigma_{изг}$ было определено через 200, 400, 600, 1000 и 1500 часов. Результаты каждого из указанных измерений были обработаны в соответствии с приведенной методикой. Причем q — для образцов, пришедших в негодность в результате старения, — оценивалась как квантиль гамма-распределения при $q = 486 \text{ кг/см}^2$.

Результаты расчетов q_{486} позволяют считать, что старение при температурах 140° и 160°C в течение 1000 часов не ухудшает механических свойств эпоксидных компаундов, а даже несколько улучшает их. Значение q_{486} уменьшается с 0,05 до 0,01. Это же подтверждается и изменением среднего значения $\sigma_{изг}$ (рис. 2).

При температуре 180°C резкое ухудшение механических свойств наступает уже после 200 часов старения. Уровень среднего значения $\sigma_{изг}$ для компаунда, состаренного при $t = 180^\circ\text{C}$; для компаундов, предполагать, что это установившееся значение $\sigma_{изг}$, наступившее в результате необратимых процессов, которые произошли в компаунде. Об этом же говорит и значение $\sigma_{изг}$ после 1500 часов старения при температуре 140 и 160°C.

По таблице [5], при $v = k - 3 = 12 - 3 = 9$, $P(\chi^2) \approx 0,95$.

В табл. 3 приведены результаты проверки согласия полученного распределения $\sigma_{изг}$ с Υ -распределением по критерию Пирсона. Полу-

Таблица 3

Проверка согласия с Υ -распределением по критерию Пирсона (χ^2)

n_i	\tilde{n}_i	$n_i - \tilde{n}_i$	$(n_i - \tilde{n}_i)^2$	$\frac{(n_i - \tilde{n}_i)^2}{\tilde{n}_i}$
1	1,07	-0,07	0,0049	0,0045
2	1,5	0,5	0,2500	0,1660
2	1,82	0,18	0,0324	0,0178
2	2,24	-0,24	0,0576	0,0257
2	2,75	-0,75	0,5625	0,2040
6	3,26	2,74	7,50	2,3000
3	3,13	0,13	0,0169	0,0054
2	2,37	-0,37	0,1369	0,0579
2	1,62	-0,38	0,1444	0,0890
1	1	0	0	0
1	0,625	0,375	0,1405	0,2250
1	0,45	0,55	0,3015	0,6700
				3,7653

ченная вероятность $P(\chi^2) \approx 0,95$ указывает на вполне удовлетворительное согласие полученного ряда с Υ -распределением.

На рис. 2 показано изменение среднего значения $\sigma_{изг}$ от времени при различных температурах старения.

Наибольшее влияние оказывает температура 180°C. Уже спустя 600 часов старения при этой температуре $\sigma_{изг}$ уменьшается от 1070 кг/см² до 740 кг/см² и сохраняет этот уровень в течение остального времени старения (рис. 2, кривая 3). Компаунды, состаренные при температурах 140 и 160°C вплоть до 1000 часов старения сохраняют зна-

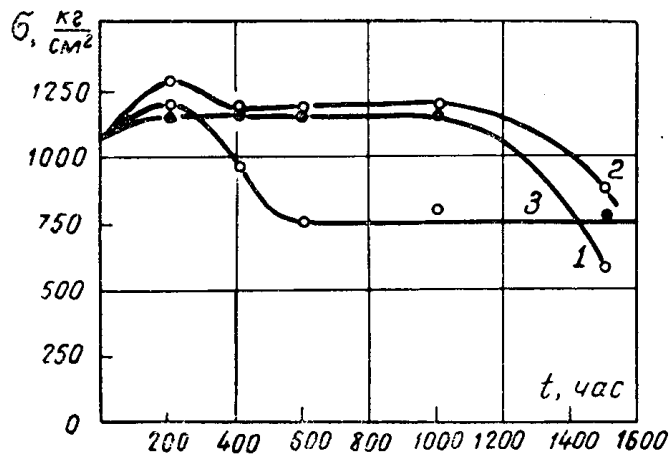


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{изг}$ от времени старения наполненного эпоксидного компаунда: 1 — при температуре старения 140°C, 2 — при температуре старения 160°C, 3 — при температуре старения 180°C

чение $\sigma_{изг}$ практически на одном и том же уровне; после 1000 часов старения наблюдается значительное снижение механической прочности, причем хуже ведет себя компаунд, состаренный при температуре 140°C. У этого компаунда $\sigma_{изг}$ снижается примерно на 25% (рис. 2, кривая 1) по сравнению с $\sigma_{изг}$ компаундов, состаренных при температуре 160 и 180°C (спустя 1500 часов старения).

На основании изложенного можно предположить, как уже указывалось выше, что для эпоксидного компаунда данной рецептуры наиболее приемлемым режимом отверждения был бы режим ступенчатого нагрева при температурах 140, 150 и 160°C. На рис. 2 обращает еще внимание, что до 200 часов старения компаунда, независимо от его температуры старения $\sigma_{изг}$ в большей или меньшей степени увеличивается, а затем, как уже отмечалось ранее, наблюдается резкое падение $\sigma_{изг}$ для компаунда, состаренного при $t = 180^\circ\text{C}$; для компаундов, состаренных при 160 и 140°C механическая прочность несколько снижается и стабилизируется на достигнутом уровне вплоть до 1000 часов старения. Между тем результаты по изучению модуля упругости компаундов после их 200-часового старения при температурах 140, 160 и 180°C свидетельствует о снижении E .

Следовательно, можно считать, что мы наблюдаем в этом случае одновременное снижение механических характеристик эпоксидных состаренных компаундов спустя 200 часов старения при трех температурах. Обращает внимание, что кривая 1 (рис. 2) после 1000 часов старения при 140°C резко падает. Такое поведение компаунда можно объяснить неоднородной структурой, которая обусловлена режимом отверждения при 140°C.

О появлении хрупкости свидетельствует снижение удельной ударной вязкости в процессе теплового старения, причем снижение $\sigma_{уд.уд}$ начинается значительно раньше, чем снижение $\sigma_{изг}$. Вероятно, характерен определенный период индукции, когда в структуре компаунда постепенно накапливаются механические напряжения, а затем происходит резкое снижение механической прочности. Следует заметить, что уровень механических характеристик компаунда после старения не является столь низким, чтобы считать невозможным его использование в электротехнических конструкциях.

4. Тангенс угла диэлектрических потерь

На кривых зависимости $tg\delta$ от времени пребывания в камере тепла (рис. 3 и 4) можно наблюдать уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь при всех трех температурах старения (140, 160 и 180°C)

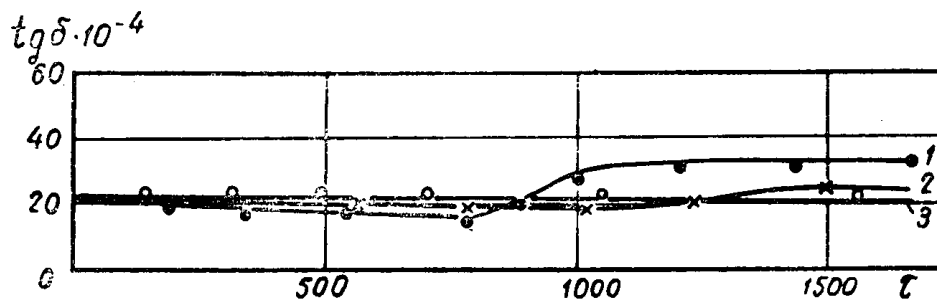


Рис. 3. Зависимость $tg\delta$ ненаполненного эпоксидного компаунда от времени старения ($f = 200$ кГц), 3—140°C; 2—160°C; 1—180°C

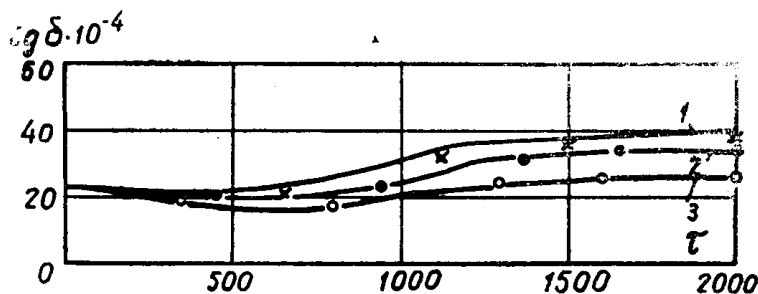


Рис. 4. Зависимость $tg\delta$ наполненного эпоксидного компаунда от времени старения ($f = 200$ кГц), 3—140°C; 2—160°C; 1—180°C

в течение 1000 часов. При дальнейшем времени старения идет монотонное возрастание $tg\delta$, причем наибольшее изменение диэлектрических свойств наблюдается у наполненного компаунда при температурах старения 160 и 180°C. Однако это изменение $tg\delta$ происходит в пределах коэффициента, а порядок сохраняется. Таким образом, изменение $tg\delta$ практически невелико.

Наблюдаемое нами улучшение диэлектрических свойств в процессе теплового старения (до 1000 часов) эпоксидного компаунда свидетельствует о протекании дополнительного процесса сшивания или ухода из объема компаунда мономерных продуктов (остатков фталевого ангидрида). Возможно одновременное воздействие этих двух факторов. Увеличение диэлектрических характеристик спустя 1000 часов старения,

вероятно, обуславливается появлением продуктов деструкции в объеме компаунда. Однако это увеличение столь мало, что величина $\operatorname{tg}\delta$ вполне приемлема для практики. Чтобы убедиться в том, что измерение диэлектрических потерь при комнатной температуре не выявляет полную картину изменений, происшедших в структуре компаунда при тепловом старении, нами было изучено влияние влагопоглощения на $\operatorname{tg}\delta$ состаренных образцов компаунда (табл. 4).

Таблица 4

Результаты воздействия повышенной влаги на диэлектрические свойства состаренного эпоксидного компаунда

Время пребывания в воде, часы	Температура старения, °С							
	20		140		160		180	
	тангенс угла диэлектрических потерь 10^4 при $f = 50$ гц							
	наполн.	ненап.	наполн.	ненап.	наполн.	ненап.	наполн.	ненап.
0	24	16	24	16	24	16	24	16
24	24	—	28	24	24	26	34	28
48	24	—	30	24	29	—	45	30
72	24	17	32	27	40	30	58	40
100	26	19	35	34	48	36	60	50
150	30	25	40	36	50	38	65	55
300	32	30	50	44	55	52	70	60
600	40	35	60	56	60	55	78	66

Увеличение значения $\operatorname{tg}\delta$ эпоксидных состаренных компаундов после длительного воздействия воды свидетельствует о том, что ее поглощение образцами обусловлено не только механизмом активированной сорбции, но связано еще и с дефектностью структуры, возникающей при уходе остатков фталевого ангидрида из объема компаунда. Наибольшее ухудшение наблюдается у компаундов, состаренных при температуре 180°C.

5. Изучение потери веса в процессе теплового старения

В процессе теплового старения при температуре 140, 160 и 180°C, у наполненного и ненаполненного эпоксидных компаундов наблюдается уменьшение веса. Чем выше температура старения, тем больше потеря веса (рис. 5). Уменьшение веса эпоксидных компаундов со временем старения, по-видимому, можно связать с диффузией непрореагировавшего фталевого ангидрида из отвержденного компаунда. Вследствие значительной зависимости коэффициента диффузии от температуры, наиболее высокая температура старения обуславливает более интенсивный уход ангидрида из объема компаунда. Наибольшее уменьшение веса компаундов при трех температурах старения наблюдается до 1000 часов старения, а в дальнейшем практически прекращается. Необходимо заметить, что уменьшение веса наполненного компаунда идет медленнее, чем ненаполненного. Сказанное можно объяснить тем, что в наполненном компаунде содержится относительно меньшее количество

смолы. Сравнение рис. 3 и 4 с рис. 5 дает возможность считать, что уменьшение $\text{tg}\delta$ и уменьшение веса до 1000 часов старения достаточно хорошо коррелируются.

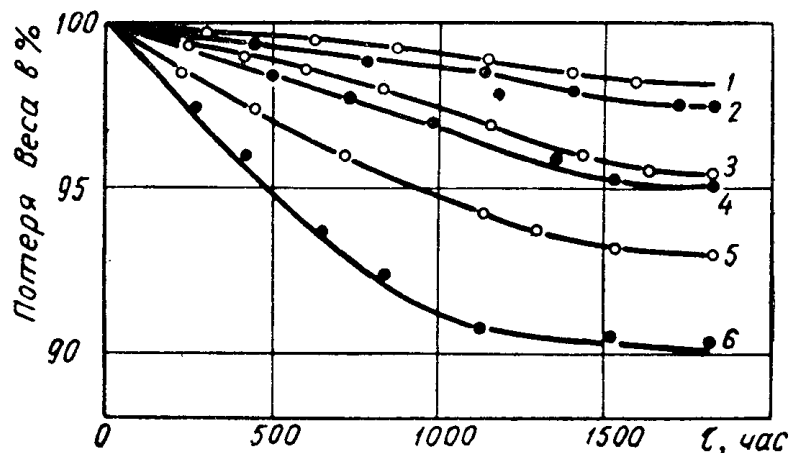


Рис. 5. Кривые потери веса состаренных эпоксидных компаундов:

- | | | |
|---------------------|---|--------|
| 1 — с наполнителем | } | 140°C, |
| 2 — без наполнителя | | |
| 3 — с наполнителем | } | 160°C, |
| 4 — без наполнителя | | |
| 5 — с наполнителем | } | 180°C. |
| 6 — без наполнителя | | |

Выводы

1. Механическая прочность ненаполненного эпоксидного компаунда в процессе теплового старения снижается. Можно высказать предположение, что основной причиной снижения механической прочности при тепловом старении является хрупкость, появляющаяся в результате дополнительной сшивки структуры в процессе воздействия повышенных температур.

2. Между тангенсом угла диэлектрических потерь и механической прочностью эпоксидного компаунда в процессе старения наблюдается некоторая корреляция. Так, например, $\text{tg}\delta$ в течение 1000 часов старения незначительно снижается, практически оставаясь в среднем на исходном уровне. Аналогично поведение $\sigma_{\text{изг}}$ компаунда при температурах старения 140 и 160°C — когда механическая прочность, вплоть до 1000 часов старения, остается без изменений.

3. У состаренных эпоксидных компаундов наблюдаются потери в весе вплоть до 1000 часов старения, при дальнейшем старении вес остается практически неизменным. Наибольшая потеря в весе наблюдается у компаундов, состаренных при температуре старения 180°C (8—10%). По-видимому, потеря в весе компаундов обусловлена диффузией из его объема остатков фталевого ангидрида.

4. В качестве критерия теплового старения эпоксидного компаунда горячего отверждения технически целесообразно выбирать механическую прочность. Диэлектрические характеристики в этом случае дают ограниченную информацию.

5. Величина механической прочности эпоксидного компаунда при температурах старения 140, 160°C до 1000 часов остается на высоком уровне. После 1000 часов старения величина механической прочности

приближается к постоянному значению 750 кг/см^2 (кривые 2 и 3, рис. 2). Такое значение механической прочности характерно для многих терморезистивных пластмасс и компаундов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Ворожцев. ПТЭ, 1, 112, 1959, АН СССР.
 2. Т. Альфрей. Механические свойства высокополимеров. ИЛ, 1952.
 3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. «Химия», 1967.
 4. Дж. Ферри. Вязко-упругие свойства полимеров. Изд. ИЛ, 1962.
 5. А. К. Митропольский. Техника статистических вычислений. Физматгиз, 1962.
 6. Я. Б. Шор. Статистические методы анализа и контроль качества и надежности. «Советское радио», 1962.
 7. А. М. Половко. Основы теории надежности. «Наука», 1964.
 8. Д. Ллойд, М. Липов. Надежность. «Советское радио», 1964.
 9. Э. Гумбель. Статистика крайних значений, 1965.
-