

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ «ПРОМЕТЕЙ»

УДК 678.067.5

ГРНТИ 61.61.29

На правах рукописи



Саргсян Артем Самвелович

**ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТЕКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ
ТЕПЛОСТОЙКИХ И ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ СУДОВОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Бахарева Виктория Ефимовна

Санкт-Петербург
2016 г.

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Состояние вопроса и постановка задачи исследования	14
1.1 Состояние вопроса и существующие проблемы данного направления	14
1.2 Состав и структура диэлектрических стеклопластиков.	18
1.2.1 Стекланные волокна.....	19
Свойства стекланных волокон	19
1.2.2 Полимерные связующие	26
1.2.3 Влияние состава и структуры на диэлектрические свойства стеклопластиков.....	44
1.2.4. Технология получения изделий из стеклопластиков.....	47
Выводы по главе 1.	50
Глава 2. Методики исследований	52
2.1 Исследование физико-механических свойств электроизоляционных ПКМ.	52
2.2 Методики исследования диэлектрических характеристик.....	54
2.2.1 Измерение удельного объемного и поверхностного сопротивления на постоянном токе при комнатной температуре.	54
2.2.2 Зависимость удельного объемного сопротивления от температуры	57
2.2.3 Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц при комнатной температуре	57
2.2.4 Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры.	59
2.2.5 Кратковременная электрическая прочность перпендикулярно слоям на переменном напряжении на частоте 50 Гц при комнатной температуре	59

2.2.6 Электрическая прочность образцов при температуре 20°С при линейном повышении испытательного напряжения с различной скоростью.	60
2.2.7 Методика исследования высокочастотных характеристик стеклопластиков.....	63
2.3 Исследование водостойкости стеклопластиков.	65
2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	67
2.5 Термогравиметрический анализ.....	68
Выводы по главе 2.	69
Глава 3. Разработка технологии изготовления теплостойких стеклопластиков	71
3.1. Технология изготовления стеклопластиков на основе термореактивных полимерных матриц методом горячего прессования.....	71
3.1.2 Влияние соотношения армирующий материал - связующее на свойства стеклопластиков.....	74
3.1.3. Оптимизация технологических параметров прессования.....	77
3.2 Технология изготовления стеклопластиков на основе термопластичных полимерных матриц методом горячего прессования.....	80
3.2.1 Технология поверхностной модификации стеклянных тканей низкотемпературной плазмой	80
3.2.2 Исследование термопластичного связующего.	85
3.2.3. Оптимизация технологии пропитки из расплава	88
3.2.4. Получение заготовок из стеклопластика методом горячего прессования .	93
Выводы по главе 3.	93
Глава 4. Исследование свойств стеклопластиков.	95
4.1 Влияние температуры на физико-механические характеристики стеклопластиков	95
4.2. Исследование диэлектрических характеристик стеклопластиков.....	99

4.2.1. Удельное объемное и поверхностное сопротивление	99
4.2.2. Тангенс угла диэлектрических потерь на 50 Гц.....	100
4.2.3. Электрическая прочность.....	101
4.2. Влияние температуры на диэлектрические характеристики стеклопластиков	102
4.2.1 Удельное объемное сопротивление.....	102
4.2.2 Тангенс угла диэлектрических потерь на 50Гц.....	108
4.4 Влияние состава на высокочастотные диэлектрические свойства стеклопластиков.....	109
4.5. Влияние воды на диэлектрические и механические свойства стеклопластиков.....	113
3.4.2. Влияние водопоглощения на физико-механические характеристики стеклопластиков.....	115
3.4.1. Влияние водопоглощения на диэлектрические характеристики стеклопластиков.....	117
Выводы по главе 4.	120
Глава 5. Применение разработанных стеклопластиков.	122
5.1. Антенные обтекатели	122
5.2 Элементы подбандажной изоляции лобовой части обмотки ротора генератора	123
5.3. Корпуса газоразрядных ламп прожекторов судна.	127
5.4 Детали электроразъединения корпусных конструкций судов.	128
Заключение.....	131
Список литературы.....	134
Приложения	141

Введение

Стеклопластики являются одними из важнейших неметаллических материалов в машиностроении. Они широко применяются для производства изделий конструкционного и электроизоляционного назначения.

При изготовлении стеклопластиков используются термореактивные и термопластичные полимерные связующие. Природа полимерной матрицы определяет уровень механических и диэлектрических свойств ПКМ, температурный диапазон их эксплуатации, характер изменения свойств в условиях температурного, влажностного и атмосферного воздействий, а также технологические операции и режимы получения и переработки материалов в изделия.

По объему производства эпоксидные стеклопластики занимают третье место в мире после полиэфирных и фенолформальдегидных и используются, в основном, для изготовления нагруженных деталей [1, 2, 3, 4]. Отмечается [1, 5, 6], что эпоксидные материалы оказались наиболее долговечными и прочными, их использование будет продолжаться и увеличиваться. Эпоксидные связующие характеризуются высокой смачивающей способностью и адгезией к стеклоармирующим материалам, малой усадкой, высокой когезионной прочностью, водо- и теплостойкостью, высокими диэлектрическими характеристиками [1,5,6].

Благодаря своим технологическим качествам эпоксидные связующие представляют большой интерес в качестве исходных компонентов в производстве полуфабрикатов - препрегов и премиксов. Например, в США из всего количества препрегов, предназначенных для переработки в изделия высокомеханизированными методами - прессованием и намоткой - 70% приходится на долю эпоксидных, 20% на долю фенольных, 5% - полиэфирных, 5% - полиимидных, кремнийорганических и др. связующих [1, 7].

Ассортимент эпоксидных препрегов (стеклотканей и стеклонитей, предварительно пропитанных связующим), выпускаемых промышленностью США, различных по свойствам и назначению, насчитывает десятки наименований. Значительный объем эпоксидных препрегов перерабатывается фирмой Boeing

aerospace [1, 8, 9]. Широкое распространение эпоксидные препреги получили в странах Европы. В Германии эпоксидные препреги с 70-80х годов 20 века выпускают известные фирмы Basf, Bayer [1, 10, 11], во Франции фирма Porcher industries [12], в Швейцарии – фирма Gurit Holding AG [13].

Во Франции фирма Constructions Mécaniques de Normandie специализирующаяся на изготовлении быстроходных катеров, траулеров и других судостроительных конструкций из ПКМ широко применяет для их изготовления не только традиционные полиэфирные стеклопластики, но и эпоксидные препреги [14, 15]. Во всех развитых странах основную долю эпоксидных препрегов (до 80-85% от общего объема), составляют препреги на основе эпоксиаминных связующих.

Разделение производственного процесса на отдельные стадии (получение полуфабрикатов и их переработка в изделия), каждая из которых может быть осуществлена в условиях специализированного предприятия, обеспечивает повышение производительности труда и качества выполнения отдельных операций на всех стадиях технологического процесса, улучшает условия труда работающих, повышает качество и надежность изделий из них, культуру производства и экономические показатели производства изделий из стеклопластиков. Поэтому расширение ассортимента препрегов и создание их производства для удовлетворения потребностей машиностроения является актуальной проблемой, имеющей большое значение. Важной частью этой общей проблемы полимерного материаловедения является разработка эпоксиаминных препрегов для изделий, эксплуатируемых длительное время при повышенных температурах.

Эпоксидные связующие для препрегов представляют собой систему эпоксидный олигомер-отвердитель, модифицированную различными добавками. В настоящее время 90% общего производства эпоксидных олигомеров составляют эпоксидиановые [1, 7, 16]. Повышенной прочностью, тепло-, огне-, атмосферостойкостью обладают сетчатые полимеры на основе полифункциональных глицидиловых аминов и циклоалифатических эпоксидных олигомеров [16,17]. Большое влияние на свойства эпоксидных полимеров оказывают также отвердители.

Влияние химического строения отвердителей подробно исследовано в работах [18, 19, 20].

Анализируя литературные данные можно утверждать, что в быстро развивающейся промышленности эпоксидных материалов в настоящее время применяются сотни наименований отвердителей и модификаторов с разнообразными по природе и реакционной способности функциональными группами. Однако при переходе на технологию получения и переработки препрегов количество применяемых отвердителей и модификаторов резко сокращается. Это объясняется дополнительными технологическими требованиями, предъявляемыми промышленностью к отвердителям связующих для препрегов, обусловленными особенностями процесса получения препрегов и характеристиками существующего оборудования для их получения. Опыт многих ведущих зарубежных фирм, специализирующихся на выпуске препрегов, показывает, что наиболее перспективны отвердители аминного типа [18, 19, 21, 22]. Для обеспечения требуемой технологичности препрегов необходимо сократить цикл отверждения связующих. Ускорение отверждения и закономерно связанное с этим быстрое нарастание вязкости уже на первых стадиях отверждения особенно эффективно при изготовлении листовых материалов. В данном случае возможен отказ от дорогостоящих пресс-форм и переход к прессованию листовых материалов на многоэтажных гидравлических прессах.

В результате многолетних исследований, проведенных в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» созданы две эпоксидные матрицы, нашедшие широкое применение для стеклопластиков горячего прессования конструкционного и электроизоляционного назначения [16, 23]. Основная матрица марка ЭТ-1 – каталитическая на основе бифункциональной эпоксидиановой смолы (эпоксидианового олигомера) с отвердителем триэтаноламинтитанатом и водостойкая ЭТ-2, на основе тетрафункционального хлорсодержащего эпоксидного олигомера ЭХД с отвердителем сшивающего типа дихлордиаминодифенилметаном ДХ. Полимерные матрицы ЭТ-1 и ЭТ-2 являются основой стеклопластиков СТЭТ-1 и СТЭТ-2 соответственно. Эти высокопрочные стеклопластики широко используются в

судостроении, турбиностроении, и др. отраслях машиностроения. Однако, влияние повышенных температур на стеклопластики на основе связующего ЭТ-2 изучено недостаточно, особенно это касается диэлектрических характеристик.

Свойства ПКМ существенно зависят от использованных армирующих волокнистых наполнителей. Создание промышленного производства стеклянных волокон в России и за рубежом было обусловлено потребностями техники в теплостойком волокнистом материале, обладающем высокими электроизоляционными и механическими характеристиками. Быстрому развитию промышленности стеклянных волокон способствовали доступность и распространенность основных сырьевых материалов, а также короткий и относительно простой технологический цикл их получения. С продолжающимся увеличением объема производства стекловолокнистых материалов непрерывно совершенствуется технология их получения и улучшаются их свойства [16].

В мире ежегодно проводятся специальные конференции, посвященные новым стекловолокнистым армирующим материалам и их применению в различных отраслях промышленности. Увеличивается выпуск стеклотканей сложных структур, различных дешевых нетканых стекловолокнистых армирующих материалов. Быстро растет производство армирующих материалов из высокопрочных стекловолокон марки S, которые вытесняют при изготовлении нагруженных изделий из стеклопластиков традиционные бесщелочные волокна марки E.

Несмотря на широкое распространение эпоксидных полимеров, они обладают рядом недостатков, основным из которых является относительно низкая теплостойкость. К примеру, для бифункциональных эпоксидиановых олигомеров, отвержденных триэтаноламинтитанатом она составляет 80-100°C, а для тетрафункциональных олигомеров (ЭХД), отвержденных отвердителями сшивающего типа не превышает 150-160°C. Высокая теплостойкость необходима для создания современных электроизоляционных и радиотехнических стеклопластиков, работоспособных при температурах свыше 200°C.

В последние десятилетия ряд зарубежных фирм (Celanese-Ticona (Германия), Lonza (Швейцария), Solvay (Бельгия) и др.) освоили выпуск новых терморезистивных

и термопластичных связующих более теплостойких, чем эпоксидные. В России производство данных материалов только начинает осваиваться в рамках программы импортозамещения. Информация по механическим и диэлектрическим характеристикам стеклопластиков на основе этих связующих и зависимости их от температуры в области до 200°С в специфических для судостроения условиях эксплуатации отсутствует.

Цель работы.

Создание новых высокопрочных стеклопластиков (радиотехнического и электроизоляционного назначения) на основе тепло- и термостойких связующих с целью замены импортных или устаревших отечественных материалов, обеспечивающих многолетнюю работоспособность изделий при температурах до 200°С и обладающих следующими характеристиками:

- прочность при сжатии не менее 250 МПа;
- разрушающее напряжение при изгибе не менее 350 МПа;
- температура эксплуатации
 - для изделий радиотехнического назначения до +120°С
 - для изделий электроизоляционного назначения до +200°С;
- электрическая прочность не менее 25 кВ/мм;
- рабочие частоты для стеклопластиков радиотехнического назначения от 10^6 до 10^{10} Гц;
- диэлектрическая проницаемость ϵ не более 3,5;
- тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ не более 10^{-2} ;

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ современного состояния производства стеклопластиков и их компонентов;
2. Выбор исходных полимерных связующих, стеклоармирующих материалов, гидрофобно-адгезионных замасливателей с учетом условий эксплуатации, температуры, требований к водостойкости, требований к прочности и диэлектрическим свойствам.

3. Выбор метода изготовления изделий и оптимизация технологических параметров – давления, температуры и времени выдержки при прессовании. Исследование влияния технологических параметров на диэлектрические и физико-механические свойства стеклопластиков.
4. Выбор методик исследования полимерных связующих, стеклотканей из стекол различного химического состава для стеклопластиков радиотехнического и электроизоляционного назначения.
5. Проведение исследований диэлектрических и физико-механических свойств стеклопластиков в диапазоне температур от 20°C до 200°C (в ряде случаев до 280°C).
6. Разработка технологии изготовления широкой номенклатуры изделий. Изготовление опытных партий изделий, проведение их испытаний.
7. Обоснование эффективности применения новых теплостойких высокопрочных стеклопластиков для электрической изоляции судовых генераторов, многочисленных электродвигателей, опорных и палочных изоляторов и других деталей электроизоляции. Разработка технологии изготовления, производство опытных партий
8. Применение стеклопластиков в составе конструкций, предотвращающих электрохимическую коррозию в морской воде. К таким конструкциям относятся электроизолирующие высокопрочные детали фланцевых соединений бульбовых обтекателей современных судов.

Научная новизна работы

1. Разработаны составы стеклопластиков на основе тепло- и термостойких полимеров для изделий судовой электротехники, работоспособные при температурах до +200°C, воздействию воды в широком диапазоне частот от 50Гц до 10¹⁰ Гц
2. Созданы новые высокопрочные теплостойкие стеклопластики на основе полифениленсульфида и полицианурата, обеспечивающие следующие характеристики

- Прочность при сжатии не менее 250 МПа
 - Разрушающее напряжение при изгибе не менее 350 Мпа
 - Температура эксплуатации до +200°С
 - Электрическая прочность не менее 25 кВ/мм
3. Накоплена база экспериментальных данных физико-механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков в диапазоне температур от 20° до 200°С, позволяющая производить выбор стеклопластиков для конкретных условий эксплуатации.
 4. Установлено влияние состава и технологических параметров получения на механические и диэлектрические свойства стеклопластиков, что позволило разработать оптимальную технологию изготовления стеклопластиков и изделий на их основе.
 5. Установлена зависимость механических и диэлектрических характеристик стеклопластика СТЭТ-2 на основе эпоксидной смолы ЭХД от водопоглощения, позволяющая спрогнозировать степень деградации свойств материала в зависимости от количества сорбированной воды.
 6. Впервые применён для изготовления стеклопластика на основе терmostойкого термопластичного связующего – полифениленсульфида метод обработки поверхности стеклянной ткани барьерным разрядом, обеспечивающий высокую адгезию полифениленсульфида к стеклоткани без необходимости полного удаления замазливателя.
 7. Определены характеристики стеклопластиков, необходимые для расчета и конструирования изделий судовой электротехники.

Практическая значимость результатов работы

1. Разработана технология изготовления эпоксидных и полициануратных стеклопластиков по растворной технологии и изделий на их основе, внедренная на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

2. Разработана технология изготовления стеклопластиков на основе термопластичного полифениленсульфидного связующего и изделий на их основе, включающая обработку стеклоткани барьерным разрядом, пропитку из расплава и горячее прессование, внедренная на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».
3. Организован полный цикл производства изделий из теплостойких высокопрочных стеклопластиков на основе полифениленсульфида и полициануратов на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».
4. Разработана технология и необходимая техническая документация для осуществления технологического процесса изготовления изделий из высокопрочных стеклопластиков для судовых электротехнических систем.
5. Изготовлены и внедрены на судах различных проектов: антенные обтекатели, детали электроразъединения бульбовых обтекателей из стеклопластика СТЭТ-2;
6. Для проведения испытаний на АО «Электросила» изготовлены сегменты подбандажной изоляции ротора генератора из стеклопластика СТЭТ-2 с покрытием из стеклопластика на основе полифениленсульфида марки СПФС.

Достоверность основных результатов, положений, выводов и рекомендаций подтверждена:

- использованием в процессе выполнения исследований современных апробированных методов изучения и анализа свойств полимерной матрицы (дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа), армирующих стеклянных волокон (инфракрасной спектроскопии), механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков;

- опытом внедрения результатов работы в производство при изготовлении деталей из высокопрочных теплостойких стеклопластиков на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»;

- успешным применением теплостойких стеклопластиков в изделиях судовой электротехники

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Составы разработанных высокопрочных теплостойких стеклопластиков;
2. Зависимости физико-механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков от температуры эксплуатации и водопоглощения.
3. Технологические параметры и процесс изготовления теплостойких стеклопластиков, обеспечивающий высокие механические, диэлектрические и эксплуатационные характеристики;

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задачи исследования

1.1 Состояние вопроса и существующие проблемы данного направления

Развитие судового машиностроения и приборостроения требует создания новых высокопрочных диэлектрических стеклопластиков (радиотехнических и электроизоляционных) предназначенных для изготовления изделий судовой электротехники, работоспособных в интервале частот от 50 до 10^{10} Гц, при многолетней эксплуатации в воде (речной и морской), на воздухе при температуре до $+200^{\circ}\text{C}$, в отдельных случаях до $+280^{\circ}\text{C}$.

Различают *радиотехнические материалы* – высокочастотные диэлектрики (10^6 – 10^{10} Гц), необходимые для судовых систем радиолокации и радиосвязи и *электроизоляционные*, работающие на низких частотах (50, 60, 400 Гц). При оптимизации технологии изготовления конкретных изделий из диэлектрических стеклопластиков необходимо учитывать назначение этого изделия, диапазон рабочих частот, механические нагрузки, условия эксплуатации.

Низкочастотные диэлектрики применяются для изготовления электрической изоляции деталей судового движительного комплекса (главные и вспомогательные дизель-генераторы, турбогенераторы), многочисленных электромоторов для отдельных видов оборудования (подъемно-транспортное, шлюп-балки, механизмов автоматики и др.). Для обеспечения судовых систем электроснабжения используются сотни, а на крупных судах тысячи, опорных и палочных изоляторов. Многие детали работают при высоких напряжениях и размещаются в специальных отсеках.

Для теплостойких электроизоляционных стеклопластиков, работающих в новых поколениях тяговых двигателей, турбогенераторов с воздушным охлаждением и подобных им электрических машинах с высокой температурой эксплуатации, предъявляются требования высокой прочности – не ниже 100-200 МПа в условиях высокой температуры [16]. Повышение теплостойкости и прочности электрической изоляции позволяет существенно улучшить характеристики электрических машин и увеличить срок их службы [24]. В зависимости от характера изменения свойств стеклопластика при повышенных температурах и в соответствии с рекомендациями

Международной электротехнической комиссии (МЭК) ГОСТ 8865-93 (МЭК 85-84) электроизоляционные материалы подразделяются на 7 классов нагревостойкости, определяющих максимально допустимую температуру при длительной работе под нагрузкой:

Класс нагревостойкости:	Y	A	E	B	F	H	C
Температура, °C:	90	105	120	130	155	180	свыше 200

Применяемые в настоящее время в России электроизоляционные материалы на основе эпоксиаминных связующих работают при температурах до 160°C (класс F), на основе эпоксифенольных, например, стеклопластики СТ-ЭТФ, СТТ - до 180°C (класс H).

Для работы при температурах более 180°C в России применяются в основном неорганические природные электроизоляционные материалы, относящиеся к слоистым силикатам, например алюминиевые слюды мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ и парагонит $NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, а также керамика [16,24]. Эти материалы обладают хорошими электроизоляционными характеристиками, однако отличаются высокой стоимостью, нетехнологичностью, низкой прочностью и хрупкостью, и в настоящее время за рубежом повсеместно заменяются стеклопластиковыми [1, 9].

Электроизоляционные стеклопластики также используются в качестве деталей электроразъединения корпусных конструкций современных судов, состоящих из разнородных материалов, например стали и титановых сплавов [23]. Электроразъединение необходимо для предотвращения электрохимической коррозии в морской воде.

Радиотехнические стеклопластики характеризуются малыми значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на высоких частотах. Эти материалы применяются для изготовления радиопрозрачных конструкций, например верхнепалубных устройств, антенных обтекателей и др.

Полимерные матрицы ЭТ-1 и ЭТ-2, разработанные ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», являются основой стеклопластиков горячего прессования марок СТЭТ-1 и СТЭТ-2 соответственно. Эти материалы были созданы во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в 70е – 80е годы XX века. Было доказано на практике, что они по

прочности, водостойкости, стабильности характеристик при длительной эксплуатации удовлетворяют техническим требованиям судостроения. К настоящему времени требования к материалам значительно ужесточились. Срок эксплуатации должен быть не менее 30 лет, причем большое количество элементов судовых систем радиолокации и радиосвязи эксплуатируется в воде (речной и морской).

Гидростатическое давление значительно усложняет условия эксплуатации радиотехнических изделий. Стеклопластиковые антенные обтекатели, полученные методом контактного формования, содержат большое количество пор, в которые под давлением проникает значительное количество воды. В связи с высокой диэлектрической проницаемостью воды ($\epsilon = 81$), это приводит к катастрофическому ухудшению диэлектрических характеристик материала и выходу обтекателя из строя. На практике диэлектрическая проницаемость материала становится неприемлемой уже после 5-7 лет эксплуатации.

Для борьбы с подобными явлениями используются различные покрытия, например резиновые, предотвращающие проникновение воды в материал обтекателя, однако подобный подход имеет ряд недостатков, связанных с худшими диэлектрическими и механическими характеристиками материала покрытия.

Таким образом, для изготовления судовых антенных обтекателей необходимо применение технологии, обеспечивающей минимальную пористость стеклопластика. Такими методами являются пропитка под давлением и горячее прессование [9].

Насыщенность судов средствами радиоэлектроники в настоящее время достигла высокой степени. Так, например, по данным [9, 25] на типовом судне среднего водоизмещения устанавливается до 20 радиостанций, несколько радиолокаторов и навигационных приемников и десятки радиоэлектронных систем различного назначения. Для обеспечения функционирования этих устройств на верхней палубе размещается не менее 40 антенн. В указанных системах и устройствах при определенных условиях могут возникать неуправляемые электромагнитные колебания и соответствующие паразитные излучения, не несущие полезной информации, которые воспринимаются приемными антеннами вместе с полезными сигналами, искажая или полностью подавляя последние [25, 26].

Значительную часть паразитных излучений составляют вторичные, источником их являются металлические верхнепалубные устройства (ВПУ) и элементы корпусного насыщения (КН), в которых образуются токи наведения и происходит излучение высокочастотных сигналов. Как показывает практика, подавление радиопомех, возникающих от металлических элементов ВПУ и КН, является необходимым, так как, если не принимать никаких мер по снижению паразитных излучений, уровень создаваемых ими помех в 10-100 раз могут превышать допустимые значения шумов на входе радиоприемников и тем самым в значительной степени усложнять радиоприем и оказывать негативное влияние на функционирование радиосистем судна.

По данным отечественного и зарубежного опыта [24] ранее разработанные и приемлемые методы подавления радиопомех от ВПУ (заземление, экранирование, пространственное разнесение верхнепалубных и антенно-фидерных устройств, применение изолирующих вставок) не обладают требуемой надежностью и эффективностью. Одним из наиболее эффективных способов снижения уровня помех радиоприему, исходящих от ВПУ и КН, является изготовление помехообразующих элементов конструкций из полимерных материалов, в которых при воздействии электромагнитного поля не возникает наведенная электродвижущая сила (ЭДС), а стекание возможных электрических зарядов на массу с нулевым потенциалом происходит медленно и без образования паразитного высокочастотного излучения.

Для изготовления помехообразующих элементов ВПУ судов требуются высокопрочные, водостойкие и, в некоторых случаях, теплостойкие стеклопластики.

В России для изготовления элементов ВПУ были также применены эпоксидные стеклопластики горячего прессования, в частности марки СТЭТ-1, которые обладают требуемым комплексом свойств высокой механической прочностью, атмосферо- и водостойкостью, диэлектрическими свойствами, в том числе такими специфическими, как достаточная электрическая прочность при высоких частотах. Из стеклопластиков изготавливаются леер-стойки, контрфорсы, талрепы, мачты-основания антенн УКВ, вантовые растяжки, флагштоки, гюйс-штоки. Проведенные испытания элементов ВПУ показали их соответствие требованиям эксплуатации.

Установлено, что величина помех и ширина пораженной полосы частот в приемной радиостанции от стеклопластиковых элементов ВПУ в 3-5 раз ниже по сравнению с металлическими элементами в незащищенном от помех варианте и на 30-50% ниже в сравнении с теми же элементами в помехозащищенном исполнении по штатной схеме.

В связи с активным развитием элементной базы современных радиолокационных комплексов судов происходит постоянное ужесточение требований к антенным обтекателям. В современных комплексах РЛС просматривается тенденция к увеличению количества активной аппаратуры, размещенной под обтекателем. Из-за высокой плотности компоновки данные комплексы обладают увеличенным тепловыделением, что, в некоторых случаях, может приводить к нагреву материала обтекателя до температур от 80 до 120°C. При этих температурах обтекатель должен сохранять свои диэлектрические и механические характеристик, длительное воздействие температуры не должно приводить к старению материала и деградации его свойств, в настоящее время требуемый срок эксплуатации обтекателей составляет 30 лет. Радиотехнические стеклопластики нового поколения должны работать при более высоких частотах: в настоящее время диапазон расширился до 10^{10} Гц.

К низкочастотным электроизоляционным стеклопластикам требования также ужесточились. Существенно повысилась требуемая температура эксплуатации.

Поэтому актуальной задачей является создание высокопрочных теплостойких стеклопластиков, устойчивых к действию воды.

1.2 Состав и структура диэлектрических стеклопластиков.

В качестве армирующих материалов в полимерных композитах радиотехнического и электроизоляционного назначения могут применяться различные материалы на основе неорганических и органических волокон.

В данной работе исследовались стеклопластики, представляющие собой композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы и

стекловолокнистого наполнителя. Сочетание этих компонентов и технология изготовления стеклопластиков определяет эксплуатационные свойства материала, в связи с этим их выбор является первостепенной задачей.

1.2.1 Стекланные волокна

Свойства стекланных волокон

Для изготовления стекланных волокон используются стекла различного химического состава. Это могут быть алюмоборосиликатные, магниалюмосиликатные, свинцовосиликатные, кремнеземные, кварцевые и многие другие виды стекол [27].

Стекловолокна по принятой классификации делят на следующие группы:

- с повышенной прочностью и высокопрочные;
- с измененной геометрией сечения;
- температуроустойчивые;
- полупроводящие и токопроводящие.

По прочности стекланные волокна можно разделить на три группы:

- высокопрочные ($\sigma_{\text{в}}=3,70-4,70$ ГПа и выше);
- повышенной прочности ($\sigma_{\text{в}}=2,5-3,5$ ГПа);
- нормальной прочности ($\sigma_{\text{в}}=1,5-2,5$ ГПа) [36].

Основным компонентом стекла является двуокись кремния SiO_2 . Содержание ее обычно составляет не менее 50%. Для придания стеклу требуемых технологических и эксплуатационных свойств при варке в стекло добавляют различные компоненты: оксиды щелочных металлов, окись алюминия (Al_2O_3), окись кальция (CaO), борный ангидрид (B_2O_3). Соотношение этих компонентов обуславливает основные прочностные и технологические свойства стекловолокна. Так, введение окиси алюминия повышает атмосферо- и водостойкость стеклнного волокна и улучшает его текстильные свойства. Введение борного ангидрида приводит к снижению коэффициента термического расширения стекла, улучшению условий образования из него волокна [27]. Добавление окиси кальция повышает водостойкость стеклнного волокна и, кроме того, его твердость. При наличии в составе стекла окислов меди,

бериллия и титана улучшаются упругие свойства стекловолокна и его адгезия к полимерной матрице. С увеличением процентного содержания окислов щелочных металлов снижаются водостойкость и упругие свойства [27, 28].

Стекланные волокна вырабатывают по одно- и двухстадийной технологии. При двухстадийной технологии из исходных компонентов приготавливается шихта заданного состава, из которой получают заготовки в виде стекланных шариков. Затем шарики загружаются в тигель, имеющий в своем днище фильеры диаметром от 5 до 20 мкм. При расплавлении шариков через фильеры вытягиваются непрерывные стекланные волокна, которые собираются в пучок (нить), обрабатываются замасливателем и наматываются на приемную бобину. При одностадийном процессе исходные компоненты загружаются непосредственно в тигель с фильерами, минуя стадию стеклошариков [27,28].

Кварцевые волокна вырабатывают путем вытягивания при нагревании из предварительно приготовленных из природного кварца стержней. Кремнеземные волокна получают путём экстракции из нитей или готовых стеклотканей щелочных и щелочноземельных элементов кислотосодержащими реагентами. После извлечения основной массы указанных компонентов содержание диоксида кремния в стекле составляет 95-98%.

Диэлектрические свойства армирующих стекланных волокон и тканей в значительной степени определяются химическим составом стекла, из которого они состоят. Для различных технических стекол при нормальной температуре удельное объемное сопротивление составляет $\rho_v = 10^4 - 10^{13}$ Ом·м, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 0,0002 - 0,01$, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3,8 - 16,2$ [27, 29].

Наилучшими диэлектрическими свойствами обладает кварцевое стекло, содержащее свыше 99% SiO_2 , для которого характерна стабильность свойств в широком интервале температур (до 700°C). Однако при крутке кварцевые волокна теряют часть своей прочности и прочность сатиновых тканей из кварцевого волокна в 1,5 раза ниже, чем у аналогичных тканей из бесщелочного волокна. Низкие прочностные характеристики, сложность производства, дефицитность и высокая цена волокон и тканей на основе кварцевого стекла ограничивают их применение в

качестве армирующего материала. Стеклопластики на основе кварцевых стекловолокон рекомендуются для изделий радиотехнического назначения, где предъявляются особо жесткие требования к уровню и стабильности диэлектрических потерь.

Кварцевые волокна с содержанием SiO_2 менее 98 % (как правило их называют кремнеземные волокна) получают путём кислотной обработки волокна алюмоборосиликатного состава, широко применяемого для изготовления бесщелочного волокна, и из силиката натрия с различными добавками. Кремнеземные волокна, полученные выщелачиванием волокон из горных пород, не уступают кремнеземным волокнам. Стекла на основе кремнеземных волокон незначительно уступают по своим характеристикам кварцевым, однако значительно дешевле.

Среди стекол с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=4-4,5$) представляют интерес боросиликатные стекла марки Д с незначительными добавками оксидов щелочных металлов. Их недостатками являются снижение прочности волокон даже при низкотемпературной обработке (при $100-200^\circ\text{C}$) и низкая химическая стойкость [27, 28].

При увеличении содержания оксидов щелочных металлов ($\text{Li}_2\text{O}; \text{Na}_2\text{O}; \text{K}_2\text{O}$) структурная сетка изменяется, повышаются прочность, гидролизостойкость, улучшаются технологические свойства, но диэлектрическая проницаемость ухудшается, появляется зависимость от частоты поля и уже в интервале температур $100-200^\circ\text{C}$ снижается удельное объемное сопротивление [36]. Для деталей радиотехнического и электроизоляционного применяются главным образом, так называемые бесщелочные стекла типа Е, содержащие минимальное количество щелочных оксидов Са и Al (система $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$). Эти стекла включают 5-10% V_2O_5 [24,27,30].

Потери энергии при прохождении электромагнитного излучения через стекла обусловлены, в основном, процессами релаксации, а также резонансными потерями, связанными с поглощением энергии ионами, собственная частота колебаний которых

совпадает с частотой электромагнитной волны. Значения $\text{tg}\delta$ для некоторых стекол при различной частоте представлены в таблице 1.1 [27].

Таблица 1.1 Зависимость $\text{tg}\delta$ от частоты для стекол различного состава [27].

Состав (марка) стекла	Значения $\text{tg}\delta \cdot 10^3$ при частоте (в ГГц)						
	0,001	0,1	10	32	75	150	200
Бесщелочное	1,5	2,3	4,0	8,0	10,0	32,6	31,0
ВМП	1,0	1,7	2,4	11,3	12,4	25,4	26,5
ВМ	2,5- 5,0	5,7	7,0	10,0	20,0	31,4	29,0
УП-76	1,5	3,0	5,5	8,4	5,5	2,7	2,0
Алюмоборосиликатное	0,5- 3,0	-	3-6	-	-	-	-
Свинцово-силикатное	7,0	-	11,5	-	-	-	-
Кварцевое	0,1	0,1	0,1	0,26	0,5	0,13	0,1

Для получения высокопрочных изделий применяют специальные высокопрочные и высокомодульные волокна. Высокопрочные изготавливают на основе стекол магний-алюмосиликатного состава марок ВМ, ВМП (S). Эти волокна имеют улучшенные, по сравнению с бесщелочными стеклами диэлектрические свойства, высокую водостойкость и термостабильность.

При повышенном содержании оксидов тяжелых и редкоземельных элементов диэлектрическая проницаемость резко возрастает при снижении прочности.

Электрическая прочность стекла при электрическом пробое мало зависит от их состава и составляет примерно 500 МВ/м.

Диэлектрические свойства описанных выше стеклянных волокон приведены в таблице 1.2, свойства стеклопластиков на их основе в таблице 1.3.

Таблица 1.2. Диэлектрические свойства стеклянных волокон на основе стекол различного химического состава [27].

Стекло	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь
Кварцевое	3-4	$(1-2) \cdot 10^{-3}$
Кремнеземное	3,7-4,2	$(1,5-3) \cdot 10^{-3}$
Щелочное	6,8-7,2	$(0,5-1) \cdot 10^{-3}$
Бесщелочное типа Е	6,2-6,8	$(1-1,5) \cdot 10^{-3}$
Боросиликатное типа Д	3,5-4,5	$(1-3) \cdot 10^{-4}$
Высокопрочное типа ВМП (S)	5-6	$(2-2,5) \cdot 10^{-3}$
Высокомодульное типа ВМ	6,5-7,5	$(2,5-3) \cdot 10^{-3}$
Свинцово-силикатное типа L	9,5-10,5	$(0,5-1) \cdot 10^{-2}$

Таблица 1.3. Диэлектрические свойства эпоксидных стеклопластиков на основе различных стеклоармирующих материалов [27]

Стекло	Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 Гц	Удельное объемное сопротивление, Ом·м
Кварцевое	3,5—3,8	$(1-2) \cdot 10^{-3}$	10^{16}
Кремнеземное	3,7-4,0	$(1,5-3) \cdot 10^{-3}$	$(1-10)10^{15}$
Бесщелочное типа Е	5,2—5,4	$(1,5—2,0) 10^{-2}$	10^{14}
Боросиликатное типов:			
Д-4	4,3—4,4	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$(5,4—6,4) \cdot 10^{15}$
Д-4,5	4,5—4,6	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{12}$
НД	4,3—4,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10^{13}
Высокомодульное типа ВМ-1	5,5—5,6	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{12}$
Свинцово-силикатное типов:			
Д-9	6,8—6,9	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-
Д-11	6,7—6,8	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-
Д-16	9,6—9,8	$0,9 \cdot 10^{-2}$	-

Значительное улучшение диэлектрических свойств стеклопластиков достигается за счет использования волокон поллой структуры. Полые волокна изготавливаются преимущественно из стекол типа Е и Д, получение таких волокон из высокопрочных и высокомодульных стекол затруднено технологически. Конкретные значения диэлектрических характеристик стеклопластиков на основе полых волокон определяются коэффициентом капиллярности, который варьируется от 0,5 до 0,8 [27, 30].

Гидрофобно-адгезионная обработка стекловолокна.

Одним из решающих факторов, оказывающих влияние на физико-механические свойства стеклопластика, является прочность адгезионной связи между волокном и полимерным связующим. Взаимодействие связующего со стекловолокном – достаточно сложный процесс, который определяется многими физико-механическими и физико-химическими факторами: фактической площадью контакта, внутренними напряжениями, трением, поверхностным натяжением, влиянием стекловолокна на процессы отверждения и кристаллизации.

В связи с высокой гидрофильностью стеклянных волокон, на их поверхности всегда находится некоторое количество сорбированной влаги. Наличие влаги оказывает негативное влияние на адгезию полимерного связующего к стекловолокну, а также на процессы полимеризации термореактивного связующего. Полное удаление влаги с поверхности стекловолокна нагревом невозможно вплоть до температур 300-400°C [27,29].

Для придания стекловолокну гидрофобных свойств используются аппреты или замасливатели. Замасливание происходит перед намоткой пучка волокон на бобину. Технологический замасливатель, наносимый в процессе вытягивания стекловолокна, предохраняет волокна от истирания, связывает элементарные волокна в нить, предохраняет нити от механических повреждений при текстильной переработке, защищает нити от воздействия влаги.

Различают два вида замасливателей: текстильные и «прямые» (гидрофобно-адгезионные). Первые необходимы лишь для текстильной переработки первичной стеклянной нити. Из текстильных замасливателей наибольшее распространение получил парафиновый водно-эмульсионный замасливатель («парафиновая эмульсия»), в котором клеящим веществом является дициандиамидаформальдегидная смола (ок. 1,3%), смазывающим – жирные кислоты. В состав «парафиновой эмульсии» входят также парафин, стеарин, вазелин, трансформатное масло и эмульгатор, представляющий собой продукт конденсации диэтиленгликоля с жирными кислотами [28,30].

Текстильные замасливатели дешевы, технологичны и экологичны, однако они препятствуют хорошему смачиванию стекловолокон полимерным связующим, что приводит к снижению механических характеристик, увеличению пористости и, как следствие, низкой водостойкости..

Гидрофобно-адгезионные замасливатели, содержащие аппреты способствуют увеличению смачивания стекловолокна связующими, повышению адгезионной связи волокна и полимерной матрицы. В зависимости от назначения разработана широкая гамма различных замасливателей и аппретов. Составы некоторых прямых замасливателей представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Составы замасливателей стеклянных волокон [27].

Компонент	Замасливатель		
	76	78	80
АГМ-9 – γ -амнопропилтриэтоксилан	0,5	0,5	1,0
ДЦУ – дициандиамидаформальдегидная смола	2,0	2,0	1,5
ДБС – дибутилсебацинат	2,0	2,0	2,0
ОС-20 – смесь полиэтиленгликолевых эфиров высших жирных окислов	1,2	1,2	1,1
ТЭГ-1 или ТЭГ-10 – эпоксидная водорастворимая смола	-	2,0	2,0
Волан – комплексное соединение хрома	-	0,5	-
Ледяная уксусная кислота	0,1	0,05	0,3
Латекс СКН-40НК – бутадиенакрилонитрильный латекс	-	-	0,5
Политерпен – продукт полимеризации терпеновых углеводородов	3,0	-	-
ПЭГ-35 – полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1470-1600 (60 - 65%-ный раствор)	0,7	-	-
ПЭГ- 13 – полиэтиленгликоль с молекулярной массой 600	0,4	-	-
Вода дистиллированная	90,5	91,7	91,6

При использовании для обработки стекловолокна поверхностно-активных и гидрофобно-адгезионных веществ (аппретов) возникают стойкие к гидролизу химические связи между волокном, связующим и аппретом, значительно улучшаются условия смачивания, при этом создается непрерывный переход от связующего к стекловолокну через поверхностный слой аппрета.

Все известные в настоящее время способы обработки волокна гидрофобно-адгезионными продуктами можно разделить на три группы:

- термомеханическая обработка;

- введение гидрофобно-адгезионных продуктов в состав связующего;
- введение гидрофобно-адгезионных продуктов в состав замасливателя.

Исследования влияния гидрофобно-адгезионной обработки стекловолокна на свойства стеклопластиков, в том числе на диэлектрические, посвящено очень много работ [27, 28, 31, 32]. Этот вопрос был очень актуален в 60-80-е годы XX века. Установлено [27, 33], что оптимальным методом гидрофобно-адгезионной обработки стеклотканей является введение гидрофобно-адгезионных поверхностно-активных веществ (аппретов) в состав замасливателей. Для эпоксидных стеклопластиков лучшими аппретами являются аminosиланы. Замасливатели-аминсиланы (№№14, 78, 80, 652, 752), наносимые на стекловолокно, связаны с поверхностью волокна гидролизоустойчивыми силоксановыми связями, с эпоксидными группами связующего – с помощью аминогрупп [27, 28].

Особенно важно, что гидрофобно-адгезионная обработка стеклотканей позволяет повысить стабильность прочностных (кратковременной, длительной, усталостной прочности) и диэлектрических свойств при длительной эксплуатации в воде. Поэтому в приборостроении для изделий, эксплуатирующихся в воде, применяются, как правило, эпоксидные стеклопластики на основе гидрофобизированных стеклотканей с «прямыми» замасливателями (в состав замасливателей введены аппреты-аминсиланы).

1.2.2 Полимерные связующие

Температурная стабильность стеклопластиков в большей степени определяется характеристиками полимерных связующих: их теплостойкостью и термостойкостью [7]. Теплостойкость полимерных материалов определяет их формоустойчивость, в том числе деформационную, при нагревании. Термостойкость полимерных материалов определяет их химическую устойчивость при нагревании [17].

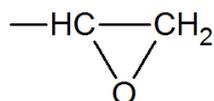
Таким образом, основная проблема при создании стеклопластиков, работоспособных при высоких температурах – выбор теплостойкого и термостойкого

полимерного связующего, обладающего требуемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

Термореактивные полимерные связующие

Эпоксидные связующие

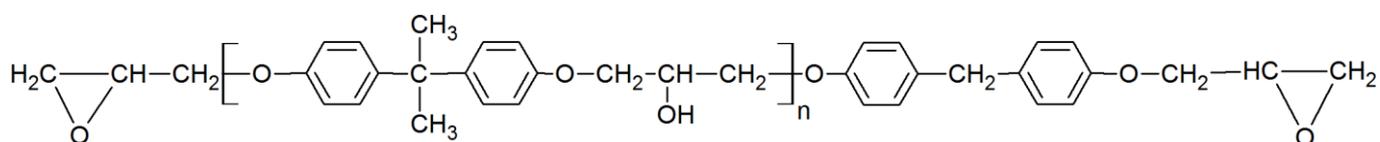
Эпоксидные смолы представляют собой мономеры или олигомеры, содержащие две или более эпоксидных (оксиэтиленовых) групп:



Эпоксидные группы легко вступают в различные реакции присоединения со многими веществами. В присутствии отвердителей эпоксидные олигомеры переходят в полимеры с пространственным строением, т. е. с сетчатой структурой [16, 27, 30].

Связующие на основе эпоксидных смол занимают одно из ведущих мест в производстве изделий радиотехнического назначения. Эпоксидные полимеры имеют хорошие механические и диэлектрические свойства при нормальных условиях и сохраняют указанные свойства достаточно стабильными в широком интервале температур, в условиях повышенной влажности, экспозиции в воде и воздействия других климатических факторов. Эпоксидные смолы отличаются хорошей адгезией к стеклу, высокой когезионной прочностью, малой усадкой при отверждении, способностью отверждаться практически без выделения побочных продуктов. Эпоксидные связующие являются сложными композициями, содержащими, помимо основного компонента (эпоксидная смола), также отвердитель, ускоритель и модифицирующие добавки, придающие связующему необходимые технологические и эксплуатационные свойства.

Наиболее широко в промышленности используются диановые смолы, ввиду доступности сырьевой базы и меньшей токсичности среди соединений этого класса. Общая формула диановых смол [27]:



Смолы этого типа разделяют на три группы:

- жидкие, $\eta < 2$ (смолы марок ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20);
- низкоплавкие, $\eta = 2-4$ (ЭД-16, ЭД-14, ЭД-40);
- высокоплавкие, $\eta > 4$ (ЭД-10, ЭД-8, ЭД-44, ЭД-6 и др.).

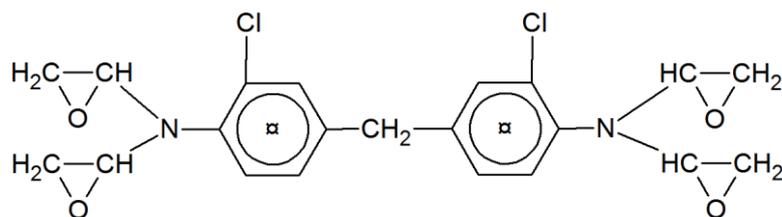
Доля эпоксидных групп в смолах первой группы изменяется от 20 до 24 % (масс). Динамическая вязкость при 25 °С - от 8 до 25 Па·с. Смолы этой группы обладают высокой реакционной способностью, но в отвержденном состоянии характеризуются хрупкостью. В связи с этим при приготовлении связующих на основе этих смол необходима их модификация.

Количество эпоксидных групп в смолах второй группы изменяется от 13 до 20%. Эти смолы обладают повышенной вязкостью по сравнению со смолами первой группы. Вязкость при 50°С изменяется от 5 до 50 Па·с. Полимеры на их основе обладают пониженной хрупкостью, но меньшей теплостойкостью по сравнению с эпоксидными смолами первой группы.

Смолы третьей группы - это твердые продукты, размягчающиеся при температуре 50-100°С. Эпоксидное число изменяется в пределах от 2 до 10 %. Они в основном используются для модификации смол первой и второй группы.

С целью повышения теплостойкости, прочности эпоксидных связующих, по сравнению со свойствами связующих на основе диановых смол, разработан и выпускается целый ряд смол с повышенной удельной функциональностью, т.е. с повышенным содержанием реакционноспособных групп в молекуле. За счет увеличения количества эпоксидных групп в молекуле смолы уменьшается расстояние между ними. В результате отверждения полифункциональных смол получают высокопрочные полимеры с повышенной плотностью поперечных сшивок. При комнатной температуре диэлектрические свойства смол с повышенной удельной функциональностью находятся на уровне аналогичных показателей полимеров на основе эпоксидиановых смол. Указанные смолы отверждаются всеми известными типами отвердителей эпоксидных смол.

Одной из таких смол является смола марки ЭХД, представляющая собой производную 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодефинлметана:



Эпоксидное число - 25-30 %. Смола представляет собой высоковязкий продукт. Вязкость при 50°C - 12,5 Па·с. Применяется эта хлорсодержащая смола в качестве основы связующего ЭТ-2 для изготовления стеклопластиков с повышенной термостойкостью (до 160-180°C), водостойкостью, прочностью и пониженной, из-за присутствия хлора, горючестью [34]. При отверждении смолы ЭХД предпочтительно использовать отвердители аминного типа. Температура стеклования отверждённого полимера – 180-185°C (при отверждении дихлордиаминдифенилметаном) [16, 27].

Известно, что отвержденные эпоксидные связующие являются полярными диэлектриками. Существует некоторая зависимость между температурой стеклования и диэлектрическими характеристиками связующих: чем выше температура стеклования, тем выше диэлектрическая проницаемость. Однако практически диэлектрические свойства наполненных отвержденных связующих в исходном состоянии изменяются сравнительно в узких пределах и имеют при комнатной температуре следующие значения: диэлектрическая проницаемость – 3,6-3,8 (при частоте 10⁶ Гц), тангенс угла диэлектрических потерь – 0,02-0,035 (при частоте 10⁶ Гц), удельное объемное сопротивление (Ом·м) – 10⁶-10¹⁴, электрическая прочность (кВ/мм) – 15-17, дугостойкость (с) – 95-100 [16].

При пониженных температурах диэлектрические свойства эпоксидных связующих несколько улучшаются. Поведение связующих при повышенных температурах определяется химической структурой, количеством, природой отвердителя и эпоксидного олигомера. Как правило, отвержденные циклоалифатические, а также полифункциональные эпоксидные олигомеры (смолы) более теплостойки по сравнению с бифункциональными. Из эпоксидных полифункциональных олигомеров в производстве электроизоляционных изделий применяются олигомеры различных классов, например глицидиловые эфиры полифенолов (марок ЭН-6 и ЭТФ), глицидилцианураты (марки ЭЦ), глицидиламины

(марок ЭХД, УП-610). Высокой теплостойкостью отличаются также глицидилизотиоцианураты, модифицированные фурановым мономером ФА [16, 27].

Оптимальные диэлектрические свойства при повышенных температурах достигаются с использованием полифункциональных эпоксидных олигомеров и отвердителей сшивающего типа при стехиометрическом соотношении отвердителя и олигомера, так как при этом обеспечивается наибольшая степень конверсии и отсутствуют непрореагировавшие свободные полярные группы, как отвердителя, так и олигомера [34].

Зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ различных композиций отвержденных связующих от температуры имеют области максимума и минимума, связанные с изменением физического состояния полимера при температуре стеклования. При температурах ниже T_c полимер находится в твердом стеклообразном состоянии и диэлектрические потери (так называемые дипольно-радикальные потери) определяются подвижностью полярных радикалов, а при температурах выше T_c полимер переходит в высокоэластическое состояние и диэлектрические потери связаны с движением полярных групп вместе с участками основной цепи макромолекулы (так называемые дипольно-эластические потери). Например, для эпоксидианового олигомера, отвержденного метилтетрагидрофталевым ангидридом, зависимость $\text{tg}\delta$ проходит через область максимума в интервале температур 120-130°C. В области максимума $\text{tg}\delta$ величина диэлектрической проницаемости заметно возрастает с температурой и по мере прохождения области $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ начинает падать [16, 27, 34].

Для эпоксидных олигомеров характерна также частотная зависимость диэлектрических характеристик. С повышением частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается, $\text{tg}\delta$ увеличивается. Минимум $\text{tg}\delta$ сдвигается с повышением частоты в область более высоких температур. Зависимость удельного объемного сопротивления от температуры имеет линейный характер с точкой перегиба прямой при температуре, соответствующей температуре стеклования связующего [39].

Таблица 1.5. Диэлектрические свойства эпоксидиановых олигомеров, отвержденных ароматическими диаминами [27]

Характеристики	Отвердители			
	Метафенилен- диамин	4,4'-метилен- диамин	Диаминодифенил- сульфон	Эвтектическая смесь аминов
Дугостойкость, с	98	97	-	100
Электрическая прочность, кВ/мм	15,75	16,53	16,14	16,88
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$1 \cdot 10^{14}$	$0,8 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$
Диэлектрическая проницаемость при 25°C и частоте (Гц):				
60				
10 ³	4,42	4,35	4,22	4,20
10 ⁶	4,34	4,27	4,15	4,13
	3,80	3,72	3,94	3,58
Диэлектрическая проницаемость при 100°C и частоте (Гц):				
60				
10 ³	4,70	4,58	4,71	4,72
10 ⁶	4,68	4,56	4,62	4,66
	4,42	4,35	4,38	4,12
Тангенс угла диэлектрических потерь при 25°C и частоте (Гц):				
60	0,0068	0,0066	0,0044	0,0055
10 ³	0,0183	0,0172	0,0128	0,0133
10 ⁶	0,0346	0,0352	0,0268	0,0318
Тангенс угла диэлектрических потерь при 100°C и частоте (Гц):				
60	0,0030	0,0021	0,0177	0,0407
10 ³	0,0032	0,0022	0,0076	0,0627
10 ⁶	0,0268	0,0260	0,0214	0,0422

Одной из важнейших характеристик эпоксидных связующих, особенно для таких деталей, как высоковольтные наружные изоляторы, является трекингостойкость. Для эпоксидных ненаполненных композиций в условиях пыли и тумана она составляет 0,4— 0,5 ч и повышается при введении неорганических наполнителей, что объясняется снижением относительного содержания атомов углерода и созданием дополнительных препятствий к образованию непрерывного проводящего мостика, а также улучшением теплопроводности, в результате чего улучшается отвод тепла, выделяемого при разряде, и замедляются процессы термодеструкции.

Дугостойкость, так же как и трекингостойкость, эпоксидных композиций определяется главным образом составом наполнителя. Из эпоксидных олигомеров наибольшую трекинго- и дугостойкость обеспечивают циклоалифатические

эпоксидные смолы. Так, например, стеклопластиковые стержни с покрытием на основе циклоалифатической смолы толщиной 0,7—1 мм имеют трекингостойкость не менее 200 ч [27].

В таблице 1.5 приведены диэлектрические свойства отвержденных эпоксидных связующих в зависимости от температуры и частоты.

Полиэфирные смолы

Применение ненасыщенных полиэфирных смол в производстве изделий из стеклопластиков в нашей стране и за рубежом связано с их небольшой стоимостью и хорошими технологическими свойствами - они отверждаются при низких давлениях и температурах. Однако недостаточная прочность, невысокая стабильность свойств, особенно радиотехнических при воздействии солнечной радиации, высоких температур, влажной атмосферы и воды затрудняет применение подобных материалов в электротехнике.

Кроме того, в качестве «сшивающего» мономера, сополимеризующегося с полиэфирной составляющей связующих, чаще всего используют стирол, который обладает высокой летучестью и повышенной токсичностью [16].

Фенолформальдегидные смолы

Фенолформальдегидные смолы представляют собой продукты поликонденсации фенола, а также его производных с альдегидами. Для изготовления стеклопластиков используются в основном твердые фенолформальдегидные смолы резольного типа (в виде спиртовых растворов), получаемые путем конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии различных катализаторов [16].

Поскольку температура стеклования этих полимеров выше температуры их деструкции, термоустойчивость его характеризуют температурой деструкции и выходом кокса после пиролиза в инертной среде. Температура стеклования

фенольных полимеров выше 400°C, температура деструкции 350-380°C. Физико-механические характеристики фенольных связующих представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6. Физико-механические характеристики фенольных связующих [27]

Показатель	Фенолформальдегидное
Плотность, кг/м ³	1190
Разрушающее напряжение, МПа при растяжении	42
при изгибе	45
при сжатии	85
Относительное удлинение при разрыве, %	0,45
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,6
Температура стеклования, °С	400
Температура деструкции, °С	350-380

Для изготовления композитных материалов обычно используются фенолформальдегидные олигомеры резольного типа.

При нагревании резольных смол их метилольные группы взаимодействуют с водородными атомами фенольных ядер, что ведет к отверждению смолы и переходу ее в резит – нерастворимый и неплавкий полимер пространственного строения. При нагревании до 150°C выделяется 7% воды. При дальнейшем нагревании до 180-200 С скорость перехода резольных смол в неплавкое и нерастворимое состояние увеличивается.

Особенности химического строения фенолформальдегидных олигомеров и их отверждения обуславливают технологические характеристики этих материалов, которые необходимо учитывать при переработке. Для предотвращения расслоения и появления вздутий необходимо преодолеть давление летучих продуктов, образующихся в процессе перехода резола в резит. Поэтому рекомендовано при получении заготовок применять высокие давления прессования, не менее 10-15 МПа.

Высокая термостойкость фенолформальдегидных олигомеров обусловлена их густосетчатой структурой, большим количеством ароматических ядер, соединенных короткими мостиками-группами -CH₂-. Такая структура обладает, однако, повышенной хрупкостью, жесткостью, значительными величинами усадки, и

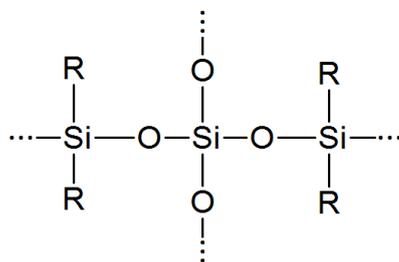
внутренних напряжений, которые резко возрастают при увеличении скорости и температуры отверждения (более 150°C) [16, 27].

Недостатком фенолоформальдегидных и модифицированных фенолоформальдегидных связующих является большая пористость, возникающая при их отверждении за счет реакции поликонденсации и наличия большого количества растворителя. В связи с этим, эксплуатация электротехнических изделий на основе фенолоформальдегидных связующих в условиях повышенной влажности и в воде приводит к повышенному влагопоглощению и значительному ухудшению радиотехнических и электроизоляционных характеристик.

Кроме того, фенолформальдегидные олигомеры по сравнению с эпоксидными имеют пониженную смачивающую способность, что затрудняет пропитку и получение качественных препрегов [16].

Кремнийорганические смолы

Связующие на основе кремнийорганических смол представляют большой интерес благодаря хорошим диэлектрическим свойствам и их стабильности при высоких температурах. В основе структуры этих смол лежит силоксановая группа, стойкая при нагревании. Свободные валентности кремния могут быть замещены полностью или частично органическими радикалами. Кремнийорганические смолы имеют следующее строение:



где R - органические радикалы.

В производстве изделий из стеклопластиков используются, в основном, полиметилсилоксановые, полиметилфенилсилоксановые смолы и реже - полифенил- и полиэтилсилоксановые смолы в виде спиртовых или толуольных растворов [27, 35]. Отверждение кремнийорганических смол происходит при температуре 170-190 °C в

присутствии катализатора (отвердителя), который вводится в количестве 0,1-2% от массы смолы. В качестве катализаторов отверждения чаще всего применяются органометаллические соединения (стеараты или нафтенаты бария или кальция) и продукты основного характера типа триэтанолamina. При повышенных температурах указанные смолы могут быть отверждены без катализатора. В процессе отверждения происходят различные реакции: полимеризация молекул циклических кремнийорганических соединений под влиянием высокой температуры или катализатора; конденсация концевых гидроксильных групп, образующихся в процессе синтеза смол; отщепление органических радикалов вследствие разрыва связи Si—C и возникновение связи Si-O.

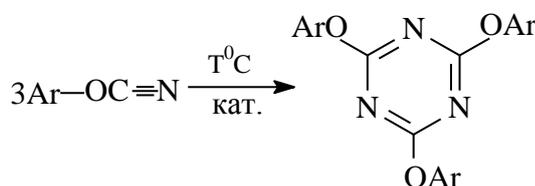
Из выпускаемых кремнийорганических термореактивных смол большое применение нашла полиметилфенилсилоксановая смола КО-926 и полиметилсилоксановая КМ-9 [36], а также смолы М-1, К-4Т, ИС-41 [27, 37]. Смола КМ-9 выпускается в виде спиртового лака, а смола КО-926 - в виде толуольного. Для сокращения времени желатинизации и ускорения отверждения смолы КО-926 используют сиккатив №63 в количестве до 0,5 % (масс.) к смоле или отвердитель №2 (цинковая соль каприловой кислоты, сплавленная с полиэтиленполиамином) в количестве 0,01-0,1 % (масс.) к количеству смолы. Кремнийорганические смолы обладают повышенной устойчивостью к воздействию различных химических реагентов, повышенных температур. Под влиянием высокой температуры происходит отщепление органических радикалов вплоть до образования полимера $[SiO_2]_n$, который, в противоположность продуктам разложения органических смол, сохраняет хорошие диэлектрические свойства и некоторую остаточную прочность.

Кремнийорганические смолы являются слабополярными соединениями и поэтому обладают явно выраженными гидрофобными свойствами. Вследствие низкой полярности кремнийорганические смолы имеют недостаточную адгезию к стекловолокну, что, в свою очередь, является причиной сравнительно низкой прочности стеклопластиков на основе кремнийорганических смол. Кроме того, стеклопластики на основе этих смол обладают повышенной пористостью, обуславливающей повышенное влагопоглощение [24].

Циановые эфиры

Циановые эфиры (Cyanate esters) представляют собой высокотемпературные термоотверждаемые олигомеры - продукты конденсации бисфенолов с синильной кислотой или с галогенпроизводными синильной кислоты. Они отверждаются без выделения летучих [38]. От бис-малеимидов (БМИ) их отличает крайне низкое влагопоглощение, более высокая устойчивость к растрескиванию и прекрасные диэлектрические свойства. Слабым местом является несколько более низкая термическая устойчивость по сравнению с БМИ и необходимость защиты от влаги в процессе отверждения. Композиции СУСОМ 5245С, СУСОМ 5575-2 на основе циановых эфиров выпускаются фирмой СУСОМ (США) [39].

Циановые эфиры (ЦЭф) – новые перспективные высокотемпературные термоотверждаемые олигомеры. В зависимости от химической структуры бисфенола представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества с температурой плавления более 100°С. ЦЭф отверждаются без выделения летучих по механизму циклотримеризации с образованием циануратных циклов. Отверждение проводят при температуре 150-200°С; при этом могут быть использованы все методы пропитки, которые используются для эпоксидных смол. ЦЭф отличаются крайне низким влагопоглощением, высокой устойчивостью к растрескиванию и прекрасными диэлектрическими свойствами. Это обеспечивает им широкое применение в электронике.



Особенностью процесса отверждения ЦЭф является сильное влияние влаги воздуха на кинетику; экзотерма отверждения в атмосфере инертного газа сдвигается в область высоких температур.

Процесс совместного отверждения бис-циановых эфиров (жидких и наносимых в виде порошка) и бис-малеимидов изучен в работе [40]. Установлено образование пиридиновых, пиримидиновых и триазиновых фрагментов.

В отличие от теплостойких термопластов (полифениленсульфида, полиимидов), полицианураты обладают хорошими технологическими свойствами – имеют высокую адгезию к углеродным, органическим и стеклянным волокнам, пропитка волокнистых армирующих материалов осуществляется на стандартных вертикальных пропиточных машинах из растворов в обычных растворителях (ацетоне, метилэтилкетоне), отверждаются без выделения летучих, стойки к микрорастрескиванию; могут перерабатываться различными методами (инфузией, автоклавным и вакуумным формованием, трансферным литьем, пултрузией, намоткой или прессованием препрегов). Препреги на основе полициануратов (смола Primaset) отверждаются без применения дополнительных каталитических систем и имеют длительный срок хранения при комнатной температуре. Отверждаются циануратные препреги при ступенчатом подъеме температуры от 150 до 200⁰С. Для повышения термической стабильности проводится доотверждение при 270⁰С [38].

Характеристики некоторых марок полициануратов приведены в таблицах 1.7-1.9.

Таблица 1.7. Торговые названия и химическое название мономеров сложных эфиров цианатов [39]

Торговое название	Химическое название (CAS регистр. номер)
AroCy B-10	Сложный эфир цианата и бисфенола-А
AroCy F-10	Сложный эфир цианата и гексафторбисфенола-А
AroCy L-10	Сложный эфир цианата и бисфенола-Е
AroCy M-10	Сложный эфир цианата и тетраметилбисфенола-Ф
AroCy XU-366	Сложный эфир цианата и бисфенола-М
AroCy XU-371	Сложный эфир цианата и фенольного новолака
AroCy RD98-228	Сложный эфир цианата и бисфенола-С
AroCy XU-71787.02L	Сложный эфир цианата и дициклопентадиенилбисфенола
Primaset PT-30 PT-60 PT-90	Сложный эфир цианата и новолака

Таблица 1.8. Основные свойства мономеров Primaset [39]

	BADCy	METHYLCy	LECy
T _g (°C)	260	260	260
Диэлектрическая постоянная при 1 МГц	2.91	2.75	2.99
Диэлектрические потери при 1 МГц	0.005	0.003	0.005
Температура плавления (°C)	79	106	не опр.
Водопоглощение при 100°C (%)	2.5	1.3	1.8

Таблица 1.9. Смолы Primaset [39]

Марка продукта	Содержание смолы	Внешний вид	Температура плавления	Вязкость при температуре		T _g
				мПа.с	°C	
	%		°C			°C
Primaset BADCy	100	твердый	79	10	80	260
Primaset LECy	100	жидкий	не опр.	<10	80	260
Primaset METHYL Cy	100	твердый	106	20	110	260
Primaset BA-200	100	затвердевший расплав	не опр.	700	80	260
Primaset BA-230 S	75	жидкий	не опр.	450	25	260
Primaset DT-4000	100	полутвердый	не опр.	3500	70	265
Primaset DT-7000	100	полутвердый	не опр.	12000	70	254
Primaset PT-15	100	жидкий	не опр.	30	80	400
Primaset PT-30	100	вязкая жидкость	не опр.	400	80	400
Primaset PT-30 S	80	жидкость	не опр.	300	20	400
Primaset PT-60	100	твердо-вязкое	не опр.	10000	90	400
Primaset PT-60 S	75	жидкое	не опр.	225	25	400
Primaset PTC-2500	100	полутвердое	не опр.	1600	80	>300

Композит на основе ЦЭф с кварцевыми волокнами марки EX-1505 применяют в качестве диэлектрика в авиационной электронике. Кроме того, он образует изолирующий коксовый остаток при высоких тепловых нагрузках. ПКМ с температурой эксплуатации 260°C на основе ЦЭф компании Lonza Inc. (Швейцария) использованы для создания спутниковых антенн и стартовых компонентов в Boeing, Raytheon, Sunstrand, в обтекателях F-35 и в коробке передач транспортных самолётов [39]. Связующее на основе ЦЭф марки ВТР 2500 с $T_g=277^{\circ}\text{C}$ имеет низкую вязкость и предназначено для изготовления тонких слоев в сэндвич-образных структурах. В ближайшее время планируется запустить производство этого связующего в Швейцарии мощностью 1000-2000 т в год [39].

В России производство этого класса полимеров организовано АО «НИИКАМ» в г. Переславле-Залесском.

Термопластичные полимерные связующие

В настоящее время промышленностью выпускается множество классов теплостойких термопластов. Термопласты в сравнении с реактопластами обеспечивают резкое сокращение технологического цикла, исключение выброса органических растворителей в атмосферу, получение изделий конструкционного назначения с высокой деформационной теплостойкостью ($200-300^{\circ}\text{C}$), высокой трещиностойкостью $G_{Ic}=1-2\text{МДж/м}^2$, низким водопоглощением (для полифениленсульфида (ПФС) - на порядок меньше, чем для эпоксидных стеклопластиков) [16, 17], неограниченным сроком хранения препрегов, возможностью повторного использования отходов. Кроме того, они имеют высокую огнестойкость без добавления антипиренов (КИ 30-60), превосходную химическую стойкость [17].

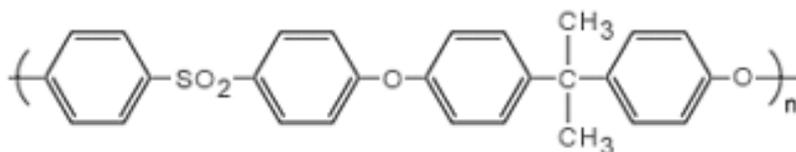
Полифениленоксид ПФО (РРО, РРЕ)

Выпускается в смесях с полистиролом. Простой ароматический полиэфир. Жесткоцепной кристаллизующийся полимер, максимальная температура эксплуатации $105-150^{\circ}\text{C}$, морозостойкость -60°C , $T_{ст}=120-225^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=267^{\circ}\text{C}$. При

350°C структурируется с образованием трехмерной сетки. Устойчив к действию кислот и оснований. Растворим в ароматических и хлорированных углеводородах, ДМФА, ДМСО, маслобензостоек, негигроскопичен, обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Перерабатывается литьем под давлением и каландрированием. Самозатухающий, радиационностойкий. Используется для изготовления прецизионных деталей в электротехнике. Торговые марки и фирмы-производители: NorylR (Sabic Innovative Plastics), Vestoran (Degussa HPP), IupiacR, LemalloyR (Mitsubishi Ingingering Plastics) [17, 41]. Производство в России возобновляется.

Полисульфон ПСФ (PSU).

Продукт поликонденсации 4,4-дихлордифенилсульфона и бис-фенола-А. Теплостойкий, прочный, прозрачный полимер аморфной структуры.



Обладает высокой ударопрочностью. Плотность - 1,24 г/см³. T_{ст}=190°C. Температура начала деструкции 420°C. Максимальная температура эксплуатации 160°C. Морозостоек до -100°C. Химически стоек, маслобензостоек, водостоек, стоек к кислотам и щелочам, выдерживает стерилизацию острым паром. Имеет хорошие диэлектрические свойства. Перерабатывается литьем под давлением, экструзией (310°C-340°C). Применяется в электротехнике, медицине. Марки и производители: ПСФ (ОАО НИИПМ им. Г.С. Петрова), Ultrason PSU (BASF), Udel, Mindel (Solvay Advanced Polymers) [17].

Полифенилсульфон ПФСФ (PPSU)

Продукт поликонденсации дихлордифенилсульфона и соли 4,4-дигидроксибифенила. T_{ст}=230°C. По свойствам близок к ПСФ. По сравнению с ПСФ имеет более высокую теплостойкость (180°C) и лучшие прочностные показатели. Имеет великолепную

устойчивость в горячей воде. Марки и производители: Ultrason PPSU (BASF), Radel R (Solvay Advanced Polymers) [15, 16, 18], Lapex R (Lati).

Полиэфирсульфон ПЭС (PES)

Продукт поликонденсации натриевой соли 4,4-диоксифенилсульфона и 4,4-дихлордифенилсульфона. Имеет аморфную структуру, $T_{ст}=230^{\circ}\text{C}$. По свойствам близок к ПСФ, но имеет более высокую температуру длительной эксплуатации (200°C). Марки и производители: UltrasonR PESU (BASF), RadelR A (Solvay Advanced Polymers), Lapex PES (Lati) и др. [15, 16, 18]. Антифрикционные композиции SintimidTM T (Ensinger Inc.), TribocompTM PES CF10 TS10 (Epic Polymers Ltd.).

Полифталамид ПФА (PPA)

Сравнительно новый частично кристаллический полимер. $T_{пл} = 313^{\circ}\text{C}$ (AmodelR), 300°C (ZytelR HTN) Прочный, жесткий материал. Сохраняет прочностные свойства во влажной среде, в отличие от полиамида-6 (ПА-6) и ПА-66. Стоек к ударным нагрузкам, усталостному разрушению, ползучести. Износостоек. Стеклонаполненные марки имеют хороший баланс жесткости и ударопрочности. Имеет хорошие диэлектрические свойства в широком диапазоне температур. Отличается высокой химической стойкостью. Устойчивы к действию автомобильного топлива, масел, антифриза, воды, горячей воды, водяного пара.

Характеризуется низкой теплопроводностью. Имеет низкий коэффициент линейного термического расширения [41]. Марки и производители: AmodelR (Solvay Advanced Polymers), ZytelR HTN (DuPont) Laramid (Lati). [16, 18, 19].

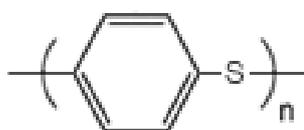
Полиэфиримид ПЭИ (PEI)

Полимер аморфной структуры. Особенности: высокий модуль упругости, прочность, размерная стабильность в диапазоне от -196 до 200°C , теплостойкость, термостойкость, радиационная стойкость, отсутствие хладотекучести, огнестойкость, низкое дымовыделение. Высокая химическая и гидролитическая устойчивость, погодоустойчивость. Плотность $1,27$ г/см³. Применение: электротехнические

изделия, детали автомобилей, кабельная изоляция. Перерабатывается экструзией, литьем под давлением (320-340°C). Материал двойного назначения. На данный момент поставки в Россию отсутствуют. Марка и производитель: Ultem-1000 (Sabic Innovative Plastics) [41, 42].

Полифениленсульфид ПФС (PPS).

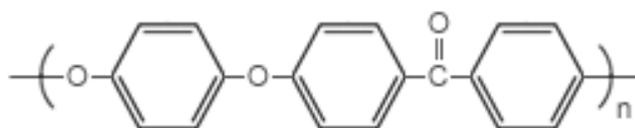
Продукт поликонденсации дихлорбензола с сульфидом натрия. Имеет частично кристаллическую структуру, используется с наполнителями



$T_{ст}=100-130^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=270^{\circ}\text{C}$. Температура длительной эксплуатации до 250°C . Особенности: высокий модуль упругости, прочность, теплостойкость, прекрасная химическая стойкость, хорошие диэлектрические свойства, очень низкое влагопоглощение. Не растворяется в органических растворителях. Перерабатывается литьем под давлением (300-340°C), экструзией, прессованием. Радиационностоек. Самозатухающий полимер. Применение: электротехническая, автомобильная, медицинская промышленность. Марки и производители: FortronR (Ticona), PrimefR PPS (Solvay Advanced Polymers) [17, 41]. Крупное производство полифениленсульфида организовано в Китае.

Полиэфирэфиркетон ПЭЭК (PEEK)

Продукт поликонденсации 4,4'-дифторбензофенона с гидрохиноном. Частично кристаллический полимер. $T_{ст}=142^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=243-344^{\circ}\text{C}$. Температура эксплуатации до 250°C .



Особенности: исключительная химическая стойкость, жесткость ($E=3,1-4,1$ ГПа), прочность, устойчивость к холодному течению, ударная прочность, высокая теплостойкость, хорошие антифрикционные характеристики. Применение: химическое, медицинское оборудование, полимерные подшипники. Высокая стоимость ограничивает применение. Марки и производители: VictrexR PEEK (Victrex), AvaSpireR, KetaspireR (Solvay Advanced Polymers), LNP Thermocomp™ PEEK (Sabic Innovative plastics), VestakeepR PEEK (Degussa), Ketron™ PEEK (Qudrant, полуфабрикаты) [17,42].

Полиэфиркетон ПЭК (PEK)

Частично кристаллический полимер, по свойствам близок к ПЭЭК, $T_{ст}=155^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=355-374^{\circ}\text{C}$. Температура длительной эксплуатации до 250°C . Марка: VictrexR HT (Victrex) [41,42].

Полиэфиркетонкетон ПЭКК (PEKK)

Частично кристаллический полимер, по свойствам близок к ПЭЭК. $T_{ст}=155^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=355-374^{\circ}\text{C}$. Температура длительной эксплуатации до 250°C . Марка OхPEKK (Oxford Performance Products) [17]

Жидкокристаллические полимеры ЖКП (LCP)

Сложные ЖК-сополиэфиры Вектра (Vectra) (сополимер п-гидроксibenзойной кислоты и п-гидроксинафтойной кислоты), Ксайдар (Xydar) (сополимер гидроксibenзойной кислоты, терефталевой кислоты и бис-фенола А). Выпускаемые в настоящее время литьевые марки относятся к полиарилатам [17]. Особенности: исключительные механические свойства, в особенности, в направлении ориентации: предел прочности при растяжении до 185 МПа, модуль упругости до 30 ГПа, высокая ударная вязкость. Температура эксплуатации до 240°C , кратковременно до 300°C , очень низкая вязкость расплава. Низкий коэффициент линейного теплового расширения, сравнимый со сталью и керамикой. Очень хорошая устойчивость к действию химических реагентов и к окислению, низкое водопоглощение.

Применяются для изготовления прецизионных элементов в электротехнике и электронике, элементов химических установок, в авиационной и космической технике. Марки и производители: Vectra LCP(Ticona), Xydar (Solvay Advance Polymers), Zenite (DuPont), Econol (Sumitomo Chemical Co.) [42].

Термопластичные полиимиды (ТПИ)

По разным сведениям имеют аморфную структуру или являются кристаллизующимися. $T_{ст}=260-311^{\circ}\text{C}$. Особенности: высокая деформационная теплостойкость (260-300 $^{\circ}\text{C}$), высокий модуль при высоких температурах. Перерабатываются экструзией и литьем под давлением. Марки и производители: ExtemR (Sabic Innovative plastics), AurumR (Mitsui Toatsu), AvimidR K3B (DuPont), AvimidR N (ПКМ, Cytec) [17, 41]. Представляют собой достаточно большую группу высокопрочных термостойких полимеров, способных обеспечить высокие функциональные и эксплуатационные характеристики полимерных композитов. В настоящее время создается производство отечественных марок полиимидов, разработанных Институтом Высокомолекулярных Соединений РАН и АО НИИПМ им. Г.С. Петрова.

1.2.3 Влияние состава и структуры на диэлектрические свойства стеклопластиков

Диэлектрические свойства стеклопластика определяются его пористостью, составом и соотношением компонентов, а также степенью отверждения связующего. Тангенс угла диэлектрических потерь зависит, прежде всего, от связующего [27, 34]. Диэлектрическая проницаемость стеклопластиков при комнатной температуре в большей степени, чем $\text{tg}\delta$, определяется составом стекла. Для расчета значения диэлектрической проницаемости можно пользоваться формулой Лихтенекера. Для расчета $\text{tg}\delta$ можно воспользоваться зависимостью Сканави [43], дающей удовлетворительное совпадение с экспериментом:

$$\lg \varepsilon_{cn} = C_{cb} \lg \varepsilon_{cb} + (1 - C_{cb}) \lg \varepsilon_{cm}; \quad (1.1)$$

$$tg \delta = tg \delta_{св} + \frac{C_{ст} \varepsilon_{ст} (tg \delta_{ст} - tg \delta_{св})}{C_{ст} \varepsilon_{ст} + (1 - \varepsilon_{ст}) \varepsilon_{св}}; \quad (1.2)$$

где $\varepsilon_{ст}, \varepsilon_{св}$ – диэлектрические проницаемости стекла и связующего;

$tg \delta_{ст}, tg \delta_{св}$ – тангенсы угла диэлектрических потерь стекла и связующего;

$C_{ст}$ – относительное содержание стекла;

$C_{св}$ – относительное содержание связующего.

Графическая зависимость диэлектрической проницаемости стеклопластика от объемного содержания компонентов (на основе алюмоборосиликатного стекла), полученная расчетным путем, представлена на рисунке 1.1. В соответствии с расчетной зависимостью при увеличении содержания связующего значения диэлектрической проницаемости стеклопластика уменьшаются. Экспериментальная проверка зависимости 1.1 показывает, что на практике для стеклопластиков горячего прессования при уменьшении содержания связующего ниже 24—26% четко выраженной зависимости диэлектрической проницаемости от содержания компонентов не наблюдается, что связано с увеличением пористости материала, компенсирующей ожидаемое повышение этой характеристики. При оптимальном содержании связующего (24—30% по массе) для стеклопластиков на основе алюмоборосиликатного стекла значение диэлектрической проницаемости изменяется от 5,2 до 5,4 (при частоте 10^6 Гц) и сравнительно стабильно: среднеквадратичное отклонение $\delta = 0,087$, коэффициент вариации $\nu = 1,62\%$ [34,44].

При использовании кварцевых, боросиликатных стекол, диэлектрическая проницаемость которых близка к соответствующей характеристике связующего, соотношение компонентов не оказывает существенного влияния на эту характеристику. Изделия на основе таких стекол отличаются высокой однородностью диэлектрических свойств.

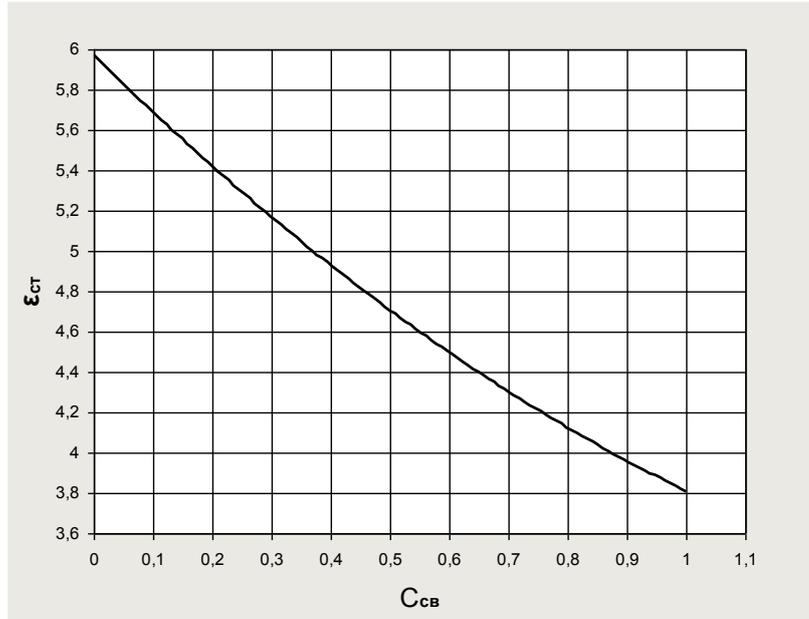


Рисунок 1.1. Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ст}$ от содержания связующего $C_{св}$ [34].

Влияние пористости a_r на диэлектрическую проницаемость стеклопластика ϵ' может быть рассчитано по зависимости:

$$\lg \epsilon' = (1 - a_2) \lg \epsilon_{ст} \quad (1.3)$$

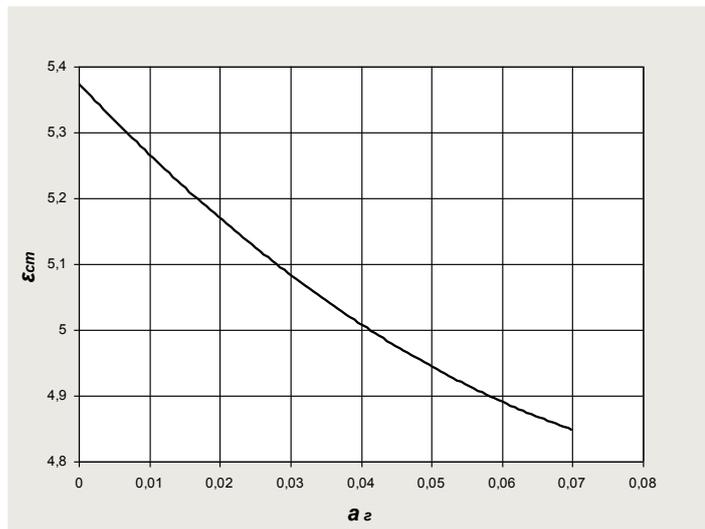


Рисунок 1.2. Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ст}$ от пористости a_2 [34].

В качестве примера на рисунке 1.2 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от пористости для стеклопластика на основе алюмоборосиликатного, стекла и эпоксиаминного связующего [44].

1.2.4. Технология получения изделий из стеклопластиков

Наиболее простым способом формования изделий из стеклопластиков является метод контактного (ручного) формования, заключающийся в следующем [16]. После нанесения на поверхность формы разделительного антиадгезионного слоя и при необходимости тонкого слоя связующего (гелькоута), на форме последовательно размещают слои стеклоткани или стекломатов. Каждый слой пропитывают соответствующим связующим непосредственно на форме с помощью кистей, роликов, стремясь обеспечить хороший контакт между слоями и максимальное удаление воздуха. В случае использования связующих холодного отверждения форму с заготовкой изделия выдерживают необходимое время при комнатной температуре до полного отверждения связующего. При применении связующего горячего отверждения форма с заготовкой изделия помещается в термокамеру. Температура и продолжительность термообработки зависят от вида применяемого связующего. После отверждения связующего изделие (заготовку) снимают с формы и при необходимости производят финишные операции - обрезку технологических припусков, покраску и т.п.

Преимущество этого метода состоит в возможности изготовления крупногабаритных изделий при использовании несложных и недорогих форм. Даже в случае необходимости применения металлических форм (для связующего горячего отверждения) они могут быть изготовлены из тонкого листового материала в связи с тем, что форма в процессе формования практически не испытывает деформирующих усилий. Это значительно удешевляет оснастку и стоимость изготовления изделий. Однако отсутствие давления на формируемое изделие обуславливает пониженные прочностные характеристики стеклопластиков и повышенную пористость, особенно в случае использования связующих, содержащих инертные растворители [16, 27].

Улучшение характеристик стеклопластика может быть достигнуто при использовании метода вакуумного формования. Вакуумный метод основан на прессовании пакета армирующего материала, пропитанного связующим, с помощью атмосферного давления, передаваемого через герметичный чехол, под которым

создается вакуум. Вакуумный метод формования предусматривает такую же технологию укладки и пропитки стеклоткани, как и метод контактного формования [30, 45].

Преимущества метода вакуумного формования, позволяющего изготавливать крупногабаритные изделия при использовании несложного и недорогого оборудования и форм, состоят в возможности создания равномерного давления на формируемое изделие. Свойства вакуум-формованных стеклопластиков несколько лучше по сравнению с характеристиками материалов, получаемых методом контактного формования. Однако возможности этого метода для создания высококачественных материалов также ограничены, поскольку давление на прессуемое изделие не может быть в этом случае более 0,1 МПа (практически 0,06-0,09 МПа).

Увеличение давления прессования может быть реализовано при использовании пресскамерного метода, основанного на передаче избыточного давления через эластичный резиновый чехол к заготовке, уложенной на жесткой форме. Одна поверхность изделия оформляется формой, а другая - эластичным чехлом. В качестве среды, передающей усилие (давление) прессования, чаще всего применяется сжатый воздух. Под воздействием сжатого воздуха эластичный чехол плотно прижимается к прессуемому изделию (заготовке). Давление формования при пресскамерном методе достигает 0,5 МПа, что является приемлемой величиной для получения стеклопластиков эксплуатирующихся в воздушной среде, в том числе с высокой влажностью [30, 27].

При изготовлении крупногабаритных РПИ с повышенными и стабильными физико-механическими и радиотехническими свойствами используют также и автоклавный метод, близкий по существу процесса к пресскамерному и позволяющий создавать удельное давление формования до 2,5 МПа. Давление в автоклаве создается водой, паром или воздухом. Эти же агенты используются и как средства нагрева. К недостаткам данного метода можно отнести высокую стоимость оборудования и дорогостоящую оснастку, особенно если речь идет о крупногабаритных деталях.

Одним из широко распространённых методов переработки пластмасс является

метод горячего прессования препрегов. Достоинствами данного метода являются простота, относительно низкая стоимость оборудования и оснастки, возможность достижения высоких давлений прессования (до 10 Мпа и выше) и температур (до 350°-400°С). Следствием возможности достижения высоких давлений при прессовании, является низкая пористость получаемых материалов, в связи с чем данная технология является наиболее подходящей для изготовления изделий длительно эксплуатирующихся в воде. Технология горячего прессования включает в себя несколько основных стадий:

- приготовление пропиточных лаков,
- пропитка рулонных армирующих материалов (получение препрега),
- раскрой препрега,
- укладка препрега в пресс-форму или намотка на оправку,
- горячее прессование,
- механическая обработка.

Приготовление пропиточных лаков производится в специальных реакторах с перемешивающим устройством. Состав и концентрация пропиточного лака определяются свойствами олигомера и наполнителя. В состав пропиточного лака обычно входят: олигомер, отвердитель, пластификатор, ускоритель отверждения, модификаторы.

В большинстве случаев препреги получают пропиткой из раствора с последующей сушкой.

При изготовлении плит или изделий из стеклопластиков препрег нарезают на заготовки пресс-материала в зависимости от конфигурации получаемых изделий:

- для плит все заготовки выполняются по одному шаблону, соответствующему контуру изделия и его ориентации относительно нитей основы ткани;
- для изделий сложной конфигурации с криволинейными поверхностями требуемую геометрию изделий обеспечивают за счет набора пакета заготовок пресс-материала, раскроенного в соответствии с чертежом изделия.

Для изделий в виде тел вращения формы применяют метод намотки, который

является одним из наиболее распространенных в получении изделий из армированных материалов. Сущность метода намотки состоит в том, что непрерывный волокнистый полуфабрикат наматывается на вращающуюся оправку, образуя слои и формируя таким образом требуемую толщину и структуру стенки [7, 27].

Прессование является основной стадией технологического процесса изготовления композиционных материалов на основе термореактивных связующих, армированных тканым наполнителем. Большое внимание уделено этому методу переработки полимерных материалов коллективом авторов в работе [16].

Прессование осуществляется на специальных прессах – чаще всего гидравлических – в обогреваемых пресс-формах. При прессовании полимерное связующее, входящее в состав пресс-материала, находящегося под давлением в нагретой пресс-форме, расплавляется, заполняет все формирующее пространство и выдерживается до полного отверждения. Выдержка начинается с момента создания давления прессования в сомкнутой форме. По окончании времени выдержки, зависящей от скорости отверждения материала, обогрев пресс-форм отключается и происходит плавное медленное охлаждение изделий под давлением во избежание их коробления под влиянием остаточных напряжений.

Заключительной стадией технологического процесса является механическая обработка, которая производится для удаления острых кромок, облоя, а также получения требуемых геометрических размеров изделия согласно конструкторской документации.

Выводы по главе 1.

Таким образом, наиболее перспективными с точки зрения физико-механических, диэлектрических характеристик, теплостойкости и присутствия на рынке являются следующие полимерные материалы:

- эпоксидные смолы;
- кремнийорганические связующие;
- цианатэфиры;

- полифениленсульфид;
- полиэфирэфиркетон;
- полиимиды.

Однако, полиэфирэфиркетон имеет высокую температуру переработки, и на имеющемся в нашем распоряжении оборудовании не поддается переработке с оптимальными параметрами, а полиимиды в настоящее время мало представлены на Российском рынке. Производство отечественных полиимидов восстанавливается силами сотрудников Института Высокмолекулярных Соединений РАН и ОАО НИИПМ им. Г.С. Петрова

Исходя из вышесказанного, были выбраны следующие полимерные связующие для изготовления стеклопластиков:

- эпоксидное связующее марки ЭТ-2 на основе смолы ЭХД;
- кремнийорганические связующие полиметилфенилсилоксан и полиметилсилсесквиоксан;
- циановый эфир олиго(3-метилен-1,5-фенилцианат) производства фирмы Isovolta, Германия
- частично кристаллический полифениленсульфид марки 0320B0 фирмы Ticona;

Глава 2. Методики исследований

2.1 Исследование физико-механических свойств электроизоляционных ПКМ.

В ходе исследования физико-механических свойств ПКМ определялись следующие характеристики:

- разрушающее напряжение при сжатии;
- разрушающее напряжение при изгибе;
- разрушающее напряжение при межслойном сдвиге;
- плотность.

Разрушающее напряжение при сжатии определялось в соответствии с ГОСТ 23803-79 «Стеклопластики конструкционные для судостроения. Метод определения разрушающего напряжения при сжатии». Образцы вырезались в направлении основы ткани в форме призмы размерами 30x10x10 мм. Метод основан на сжатии образца под действием увеличивающейся нагрузки при кратковременном статическом нагружении. Скорость перемещения опорных площадок испытательной машины составляла 10мм/мин.

Разрушающее напряжение при изгибе определялось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб». Образцы вырезались в направлении основы ткани в форме призмы размерами 220x20x10мм или 120x15x5мм. Сущность метода заключается в кратковременном приложении нагрузки на образец. Разрушающее напряжение при изгибе, как отношение изгибающего момента к моменту сопротивления поперечного сечения образца, и прогиб в момент разрушения для образцов, разрушающихся при испытании. Прогиб определяют как расстояние, на которое отклоняется от своего исходного положения продольная ось образца при изгибе посередине между опорами. Скорость перемещения опорных площадок испытательной машины составляла 10мм/мин.

Разрушающее напряжение при межслойном сдвиге определяется в соответствии с ГОСТ 23804-79 «Стеклопластики конструкционные для судостроения. Метод определения разрушающего напряжения при межслойном сдвиге». Образцы

вырезают в направлении основы ткани в форме призмы размерами 60x10x10 мм. Метод основан на определении предельной нагрузки, вызывающей разрушение образца в виде расслоения под действием касательных напряжений при кратковременном статическом нагружении.

Для определения разрушающих напряжений при сжатии, изгибе и межслойном сдвиге использовалась испытательная машина Shimadzu AGX-50kN (рисунок 2.1). Испытательная машина оснащена нагревательным блоком, что позволяет проводить испытания при различных температурах от 20°C до 280°C.



Рисунок 2.1. Испытательная машина Shimadzu AGX-50kN с термокамерой.

Определение плотности проводится в соответствии с ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности». Образцы изготавливают в форме призмы размерами 30x10x10мм. Метод заключается в определении плотности вещества по отношению массы образца к его объему. Взвешивание производилось на весах CAUW220D, обмер с помощью микрометров МК25-2 и МК50-2.

Испытания проводились в помещениях с температурой и влажностью, соответствующих требованиям ГОСТ 23801-79 «Стеклопластики конструкционные для судостроения. Методы определения физико-механических свойств. Общие требования». Оборудование и средства измерения, используемые при испытаниях, соответствовали требованиям ГОСТ, упомянутым выше, и имеют действующие свидетельства о государственной поверке.

2.2 Методики исследования диэлектрических характеристик.

2.2.1 Измерение удельного объемного и поверхностного сопротивления на постоянном токе при комнатной температуре.

Удельное объемное и поверхностное сопротивление измерялось в соответствии ГОСТ Р50499-93 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения удельного объемного и поверхностного сопротивления» по трехэлектродной схеме в диапазоне температур от 20 до 200°C и величине испытательного напряжения 100В.

Измерения проводились на плоских образцах стеклопластиков размерами 100×100 мм, на которые предварительно с помощью вазелина наносились электроды из алюминиевой фольги толщиной 8 мкм. Перед притиранием к поверхности образцов электроды, вырезанные из фольги, смазывались тонким слоем технического вазелина. Геометрические параметры электродов: диаметр измерительного электрода (50±0,2) мм; диаметр высоковольтного электрода 75 мм; ширина охранного электрода 6 мм, зазор между измерительным и охранным электродами (2±0,2) мм. Перед измерением электрического сопротивления выдержка образца при каждой фиксированной температуре составляла 10 мин. Количество образцов соответствовало указанному стандарту.

Сущность используемого метода вольтметра-амперметра заключается в измерении тока, проходящего через образец при приложении к нему постоянного электрического напряжения. При измерении удельного объемного сопротивления постоянное напряжение от источника напряжения ИН подается на высоковольтный электрод ВЭ (рисунок 2.2). Ток проходит через толщу образца на измерительный электрод ИЭ или по поверхности образца на охранный электрод ОЭ, откуда он

отводится на землю, минуя измерительный электрод. Ток с измерительного электрода проходит через измеритель тока ИПТ и уходит в землю.

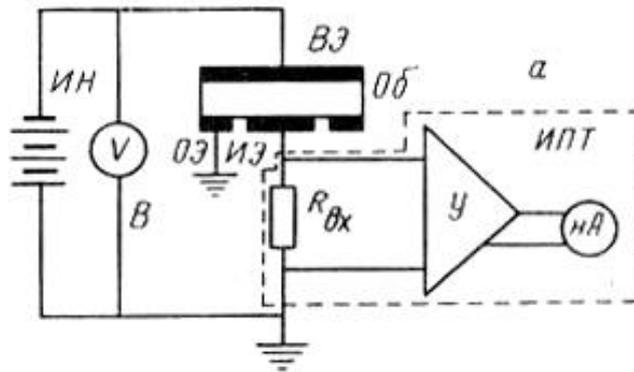


Рисунок 2.2. Схема установки для определения ρ_v по трехэлектродной схеме: ИН - источник постоянного напряжения, В - вольтметр; ИПТ - измеритель постоянного тока; $R_{вх}$ - входное сопротивление ИПТ; У - усилитель; ИА - индикатор; Об - образец с электродами (ИЭ измерительный, ВЭ - высоковольтный, ОЭ - охранный).

Удельное объемное сопротивление рассчитывалось по формуле:

$$\rho_v = \frac{US}{IL} \quad (2.1)$$

где (U - напряжение; I - ток; L - толщина образца; S - эффективная площадь электродной системы, равная:

$$S = \left[\frac{(D_1 + D_2)}{2} \right]^2 \left(\frac{\pi}{4} \right) \quad (2.2)$$

D_1 - диаметр измерительного электрода; D_2 - внутренний диаметр охрannого кольца. При измерении удельного поверхностного сопротивления напряжение подается на охранный электрод ОЭ, а электрод ВЭ заземляется. Ток, проходящий через толщину образца на ВЭ, отводится в землю, а ток, идущий по поверхности между кольцевым электродом ОК и измерительным электродом ИЭ по поверхности образца, измеряется (рисунок 2.3).

2.2.2 Зависимость удельного объемного сопротивления от температуры

Испытания проводились в режиме повышения температуры от комнатной до 200°C в лабораторном термостате (рисунок 2.4). Выдержка образца перед измерением электрического сопротивления при каждой фиксированной температуре составляла 45 мин. Расчет значений удельного объемного сопротивления производился по формуле (2.1).

2.2.3 Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц при комнатной температуре

Определение тангенса угла диэлектрических потерь проводилось по ГОСТ 6433.4-71 «Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при частоте 50 Гц». Испытания проводились на плоских образцах стеклопластиковых материалов размерами 100×100 мм и 50×50 мм в атмосферном воздухе. Использовалась трехэлектродная система (рисунок 2.5), характеризующаяся следующими геометрическими размерами: диаметр измерительного электрода (50±0,2) и (25 ±0,2) мм; диаметр высоковольтного электрода 75 и 50 мм; ширина охранного электрода 6 мм. Величина зазора между измерительным и охранным электродами была (2±0,2) мм.

Измерение значений $\operatorname{tg}\delta$ производилось при помощи цифрового измерительного комплекса «Вектор-2.0», его характеристики приведены в таблице 2.2. Схема измерения диэлектрических параметров при помощи данного прибора приведена на рисунке 2.6. Измерения проводились при напряженности электрического поля в образце 0,5 кВ/мм.

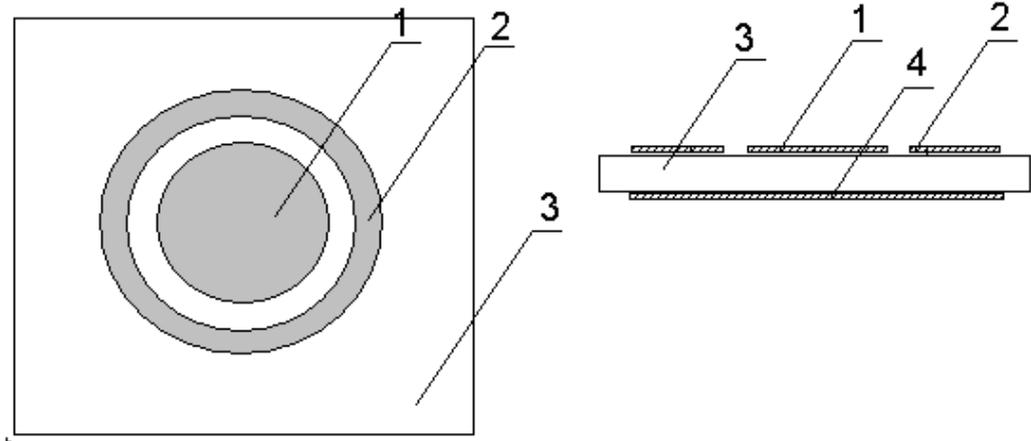


Рисунок 2.5. Система электродов при измерении $\text{tg}\delta$:

1 - измерительный электрод; 2 - охранное заземленное кольцо; 3 – изоляция; 4 - высоковольтный электрод

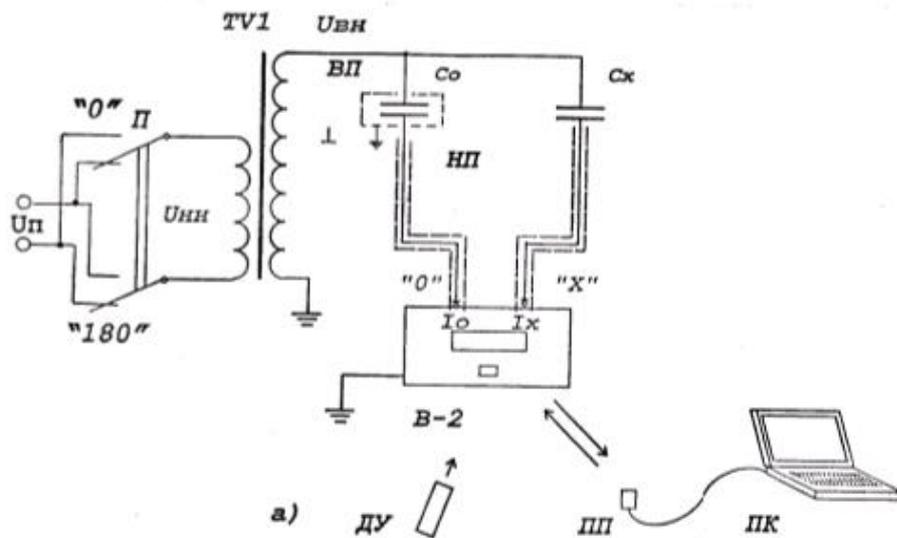


Рисунок 2.6. Схема измерения диэлектрических параметров при помощи прибора «Вектор - 2.0»: TV1- высоковольтный трансформатор; C_o - эталонный конденсатор; C_x -измеряемый объект; В-2 – прибор «Вектор-2».

Таблица 2.2. Характеристики прибора "Вектор - 2"

Измеряемая величина	Диапазон измерения	Цена единицы дискретности цифрового отсчета	Предел допускаемой основной погрешности: Δ-абсолютная погрешность. γ-относительная погрешность
1	2	3	4
Тангенс угла диэлектрических потерь (с использованием внешней меры емкости)	±(0...0,99999)	0,00001	$\Delta \operatorname{tg} \delta = \pm [1 \cdot 10^{-4} \cdot K1 + 0,005 \cdot \operatorname{tg} \delta]$, *, **
	±(1,0000...9,9999)	0,0001	
	±(10,000...99,999)	0,001	
Электрическая емкость, ***	(1,000...9,999) пФ	0,001 пФ	$\gamma_c = \pm (\gamma_{c0} + 0,005) \cdot (1 + \operatorname{tg} \delta)$ *, ****
	(10,00...99,99) пФ	0,01 пФ	
	(100,0...999,9) пФ	0,1 пФ	
	(1,000...9,999) нФ	0,001 нФ	
	(10,00...99,99) нФ	0,01 нФ	
	(100,0...999,9) нФ	0,1 нФ	

2.2.4 Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры.

Испытания проводились в режиме повышения температуры от комнатной до 160°C в термостатирующем устройстве, снабженным высоковольтным проходным изолятором. Выдержка образца перед измерением значений $\operatorname{tg} \delta$ при каждой фиксированной температуре составляла 45 мин.

2.2.5 Кратковременная электрическая прочность перпендикулярно слоям на переменном напряжении на частоте 50 Гц при комнатной температуре

Определение кратковременной электрической прочности проводилось по ГОСТ 6433.3-71 «Методы определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении». Испытания проводились на плоских образцах стеклопластиковых материалов размерами 100×100 мм и 50×50 мм в среде кремнийорганической жидкости ПМС-5 при комнатной температуре. Объем выборки составлял 6 образцов.

В качестве электродной системы использовались симметричные сферические стальные электроды диаметром 5 мм. Скорость подъема испытательного напряжения – 0,5 кВ/сек.

К настоящему времени при статистическом анализе результатов пробоя полимеров наиболее общепринятым является распределение Вейбулла [46,47,48].

$$F(E_{\text{пр}}) = 1 - \exp(E_{\text{пр}}/E_{\text{пр}63\%})^{-\beta}, \quad (2.4)$$

где $F(E_{\text{пр}})$ – функция распределения кратковременной электрической прочности, $E_{\text{пр}63\%}$ - параметр положения эмпирического распределения кратковременной электрической прочности, β - параметр формы эмпирического распределения, характеризующий разброс экспериментальных результатов.

2.2.6 Электрическая прочность образцов при температуре 20°C при линейном повышении испытательного напряжения с различной скоростью.

Определение длительной электрической прочности проводилось методом линейного повышения напряжения, (также известного как ramp test или progressive stress test) [47]. Метод состоит в повышении напряжения на образце от нуля до момента пробоя. Данный процесс проводился на двух разных скоростях, на партии идентичных образцов. По ходу процесса фиксировалось напряжение пробоя каждого образца. Под испытательным напряжением образцы выдерживались до пробоя последнего образца.

Оценка длительной электрической прочности (t) исследуемых образцов, производилось путем определения значения показателя степени (m) «кривой жизни», описываемой уравнением:

$$t = t_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-m} \quad (2.5)$$

где m и t_0 - постоянные, E_0 - произвольно выбранная базисная величина.

Для прогнозирования длительной электрической прочности, кроме знания «кривой жизни» необходимо определить параметры статистического распределения наработки до отказа t . При описании статистического распределения t обычно используется двухпараметрическое распределение Вейбулла [46, 47]:

$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^\alpha \right] \quad t \geq 0 \quad (2.6)$$

где α -параметр формы, τ_c - масштабный параметр, численно равный значению наработки до отказа для вероятности пробоя $F=0,6312$.

Данное распределение основано на модели «слабого звена» [47,49], согласно которой прочность изоляции определяется прочностью ее наиболее слабого участка.

Для масштабного параметра τ_c зависимость от напряжённости электрического поля E также является степенной [47].

$$\begin{aligned} \tau_c &= (E - E_n)^{-m} E \geq E, \\ \tau_c &= \infty E \leq E. \end{aligned} \quad (2.7)$$

где E_n - пороговое значение напряженности, ниже которой механизм старения для конкретного типа изоляции не реализуется. Для большинства систем изоляции по пороговой напряженности вычисляется напряжение возникновения частичных разрядов.

Для $E_n=0$ выражения (2.7) преобразуются в более удобную форму:

$$\tau_c = E^{-m} = C \frac{1}{\alpha} E^{-\frac{b}{\alpha}} \quad (2.8)$$

где α - параметр формы распределения Вейбулла для τ , $C^{1/\alpha}$ - коэффициент, пропорциональный размерам образца, b - параметр формы распределения Вейбулла для пробивной напряженности E .

Интенсивность отказов для двухпараметрического распределения Вейбулла [47]:

$$h(t) = at^{a-1} \tau_c^{-a} = at^{a-1} C [E(t)]^b \quad (2.9)$$

Учитывая соотношение (2.8) можно получить выражение для обобщенного закона, связывающего вероятность отказа $F(t, E)$ изоляции, наработку до отказа t и пробивную напряженность E :

$$\begin{aligned} F(t, E) &= 1 - \exp \left\{ -C \int_0^t at^{a-1} [E(t)]^b dt \right\} = \\ &= 1 - \exp \left\{ -C \int_0^t at^{a-1} \dot{E}^b t^b dt \right\} = \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} &= 1 - \exp \left\{ -C \frac{a}{a+b} \dot{E}^b t^{a+b} \right\} \\ F(t, E) &= 1 - \exp(-Ct^a E^b) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Параметры обобщенного закона (2.11), а отсюда и показатель степени (m) «кривой жизни» (2.5) определяются путем статистической обработки экспериментальных данных о сроках жизни изоляции при различных уровнях напряженности, полученных при плавном повышении испытательной напряженности с определённой скоростью \dot{E} (Progressive Stress Tests [47]).

Для определения параметров обобщенного закона (2.11) методом плавного повышения испытательной напряженности необходимо проведение испытаний на пробой образцов с различной скоростью:

$$\dot{E} = \frac{dU}{dt \times h} \quad (2.12)$$

где h - толщина образцов.

При этом $E(t)$ - пробивная напряженность будет равна:

$$E(t) = \dot{E} \times t$$

Следовательно, выражение (2.11) может быть представлено как:

$$\begin{aligned} F(t, E) &= 1 - \exp \left\{ -C \int_0^t at^{a-1} [E(t)]^b dt \right\} = \\ &= 1 - \exp \left\{ -C \int_0^t at^{a-1} \dot{E}^b t^b dt \right\} = \\ &= 1 - \exp \left\{ -C \frac{a}{a+b} \dot{E}^b t^{a+b} \right\} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Или:

$$F(E) = 1 - \exp \left\{ -C \frac{a}{a+b} \dot{E}^{-a} t^{a+b} \right\} \quad (2.14)$$

Следовательно, в режиме испытаний с линейным подъемом напряжения, параметр формы статистического распределения Вейбулла для пробивной напряженности образцов будет равен значению $\beta=(a+b)$, исходя из соотношения (2.14)

$$F(t) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{E}{E_c} \right)^\beta \right\} \quad (2.15)$$

Если были использованы несколько скоростей повышения испытательной напряжённости (\dot{E}_i), то:

$$\dot{E} = E_c^{(a+b)/a}$$

или, учитывая что $m = b/a$

$$\dot{E} = E_c^{m+1} \quad (2.16)$$

Измерения по данному методу проводились нами при двух различных скоростях повышения испытательной напряжённости: \dot{E}_1 и \dot{E}_2 . Значения m определялись по следующей формуле:

$$m = \frac{\ln \dot{E}_1 - \ln \dot{E}_2}{\ln E_{\text{ГП } 63\%1} - \ln E_{\text{ГП } 63\%2}} - 1 \quad (2.17)$$

$E_{\text{ГП } 63\%1,2}$ - значения параметров статистического распределения значений пробивной напряженности при соответствующей скорости подъема напряженности.

2.2.7 Методика исследования высокочастотных характеристик стеклопластиков.

Исследование диэлектрических характеристик (ϵ , $\text{tg}\delta$) на частотах 10^6 - 10^9 проводилось на измерителе добротности Е4-4 на образцах стеклопластиков диаметром 100мм и толщиной 3мм. При измерении диэлектрической проницаемости измерялись емкость конденсатора с испытуемым образцом в качестве диэлектрика и без него (воздушный диэлектрик). Расчет диэлектрической проницаемости производился по формуле

$$\epsilon = 14,4 C_x S/d^2, \quad (2.18)$$

где d -диаметр электрода,

S - толщина испытуемого образца,

C_x - емкость конденсатора с испытуемым образцом.

Измерение диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^9 - 10^{10} Гц осуществлялось с помощью микрополоскового резонатора, создаваемого на поверхности образца. Создание микрополосковой линии на поверхности образца осуществляется с помощью медной фольги на клеевой основе, что в некоторой степени снижает точность полученных результатов. Питание микрополосковой линии осуществляется с помощью РСВ-разъема, установленного с одного конца, в середине линии делается узкий поперечный разрез для создания резонатора, конец резонатора (он же конец микрополосковой линии) остается незамкнутым. На рисунке 2.7 представлена топология микрополосковой линии.

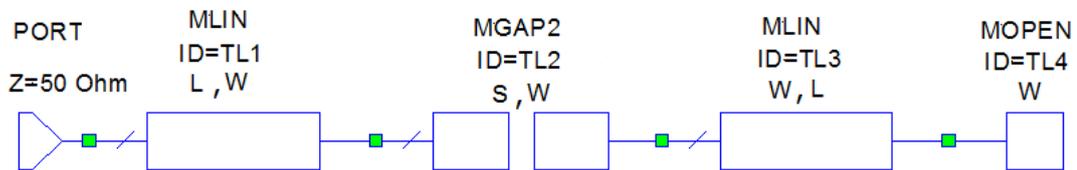


Рисунок 2.7. Схема микрополосковой линии

Измерение диэлектрической проницаемости осуществляется путем измерения смещения резонансной частоты при изменении длины резонатора. Так как каждый из резонансов соответствует эффективной длине резонатора, кратной половине длине волны в данной микрополосковой линии, то при уменьшении длины резонатора происходит смещение резонанса в область более высоких частот. Зная изменение длины резонатора, а также смещение частоты резонанса и его номер, можно определить эффективную относительную диэлектрическую проницаемость материала:

$$\left(\frac{\lambda_1 \cdot n}{2 \cdot \sqrt{\epsilon_{eff}}} - \frac{\lambda_2 \cdot n}{2 \cdot \sqrt{\epsilon_{eff}}} \right) = \Delta L \quad (2.19)$$

$$\epsilon_{eff} = \left[\frac{n}{2 \cdot \Delta L} \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) \right]^2 = \left[\frac{n \cdot c}{2 \cdot \Delta L} \cdot \left(\frac{1}{f_1} - \frac{1}{f_2} \right) \right]^2 \quad (2.20)$$

Искомая относительная диэлектрическая проницаемость легко может быть пересчитана из эффективной по формуле [50]:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{eff} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot \sqrt{1 + 12 \cdot \frac{H}{W}}}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot \sqrt{1 + 12 \cdot \frac{H}{W}}}}, \quad (2.21)$$

где H – толщина образца, W – ширина микрополосковой линии, ΔL – изменение длины резонатора, n – номер резонанса, f_1 и f_2 – резонансные частоты при разных длинах резонатора.

Измерение толщины образцов осуществлялась с помощью микрометра, параметры микрополосковой линии (ширина линии, зазора, изменение длины резонатора) – с помощью микроскопа, резонансные частоты определялись по снятой векторным анализатором цепей зависимости $|S_{11}|$ от частоты.

2.3 Исследование водостойкости стеклопластиков.

Водостойкость – это способность полимеров сохранять свои свойства при продолжительном воздействии воды. При водопоглощении изменяются масса изделий из полимеров. Водостойкость полимеров может быть оценена по степени набухания, водопоглощению, диффузионным константам или по изменению одной из механических или других характеристик под действием воды.

В большинстве случаев водостойкость полимеров характеризуют водопоглощением – количеством воды, которое поглощает материал за 24 часа пребывания в воде при 18-22°C. Чаще всего водопоглощение выражается в процентах от массы образца. Процесс поглощения воды зависит от отношения поверхности изделия к его объему, поэтому в ряде случаев водопоглощение определяется по массе поглощенной воды, отнесенной к поверхности. При длительном пребывании материала в воде водопоглощение достигает состояния насыщения. Величина равновесного водопоглощения – одна из важнейших констант, характеризующих водостойкость материалов при продолжительной эксплуатации изделий в воде. Равновесное водопоглощение зависит от температуры воды и величины гидростатического давления.

Водостойкость полимеров зависит от природы полимера, его структуры, наполнителей, степени отверждения, способа переработки, геометрии изделия, его пористости и т.д [51].

Установление кинетических особенностей процесса сорбции воды имеет большое значение для прогнозирования поведения полимеров при продолжительной эксплуатации в воде. В общем случае сорбция воды полимерами – гетерогенный многостадийный процесс. Он включает миграцию воды (сорбата) в порах полимера, ее адсорбцию на поверхности раздела фаз, конденсацию воды в капиллярах (при их наличии) полимера и диффузию в объеме полимера. Если диффузия паров воды не сопровождается ее химическим взаимодействием с макромолекулами полимера, то перенос влаги протекает аналогично переносу инертных газов. В этом случае диффузия становится наиболее медленной стадией всего процесса сорбции воды и ее скорость определяет скорость сорбции [30, 52].

Для исследования водопоглощения стеклопластики погружались в емкость с дистиллированной водой и выдерживались заданное время при определенной температуре. Время выдержки и температура воды для различных образцов приведены в таблице 2. Для определения количества сорбированной воды производились измерения массы образцов до выдержки в воде и после. Из полученных значений величина водопоглощения получается следующим образом:

$$B = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2.22)$$

где m_0 – масса образца до испытания, m – масса образца после выдержки в воде.

Определение диффузионных констант производилось по следующим формулам:

$$B = B_0 \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{D\pi^2\tau}{d^2}} \right), \quad (2.23)$$

В случае исследования влияния водопоглощения на диэлектрические и механические характеристики материалов, в ванну закладывались образцы, предназначенные для соответствующих испытаний.

2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) наиболее популярный метод термического анализа измеряющий эндо- и экзотермические переходы как функцию температуры.

Дифференциальные сканирующие калориметры применяются для исследования полимеров, лекарств, продуктов питания и биологических препаратов, органических и неорганических веществ. Возможно измерение: температуры стеклования, температуры плавления, температуры кристаллизации, температуры и кинетики затвердевания, температуры начала окисления и теплоемкости.

В данной работе для проведения испытаний применялся дифференциальный сканирующий калориметр DSC1 производства компании Mettler Toledo (Швейцария). На рисунке 2.8 показан общий вид прибора и тигель для образца.



Рисунок 2.8. Внешний вид прибора Mettler Toledo DSC1 и стандартный, алюминиевый тигель.

Образцы термопластичной матрицы брались произвольной формы, массой не более 1 г. Тигли – стандартные, алюминиевые, негерметичные, объемом 40 мкл.

Метод исследования основан на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого и эталонного образца. Эталонный образец представляет собой пустой стандартный алюминиевый негерметичный тигель. Измерения проводятся в воздушной среде.

Технические характеристики дифференциального сканирующего калориметра DSC1:

Температурный интервал – от -150°C до 700°C ;

Скорости нагрева – от 0,01 до $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;

Величина тепловых эффектов ± 350 мВт;

Константа времени - 0,6 сек;

Константа времени со стандартным алюминиевым тиглем на 40 мкл - 1,8 сек;

Разрешение сигнала ДСК - 0,04 мкВт;

Чувствительность/разрешающая способность - 11,9/0,12;

Частота сканирования - до 50 точек в секунду;

Цифровое разрешение - 16,7 млн. точек;

Обработка полученных данных.

Полученные в результате испытаний данные представляют собой зависимости теплового потока от температуры. Обработка кривых ДСК производится с помощью программного пакета STARe, позволяющего рассчитать следующие параметры:

Температуры экзо- и эндопиков кривой ДСК (плавление, кристаллизация и т.д)

Площади экзо- и эндопиков кривой ДСК;

Степень кристалличности образца;

Температура стеклования.

2.5 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем.

В работе использовался прибор Netzsch. TG 209 F1(рисунок 2.9)



Рисунок 2.9. Внешний вид прибора Netzsch. TG 209 F1.

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи [53]. В непосредственной близости от образца, например, под донышком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и записи показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора, и может достигать 1500 С и более.

В методе термогравиметрического анализа (ТГА) высокое разрешение достигается за счёт наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

Выводы по главе 2.

Предложенные методики исследования свойств полимерных матриц и физико-механических и диэлектрических характеристик стеклопластиков позволяют

достоверно определить эксплуатационные характеристики и качество разработанных стеклопластиков.

Глава 3. Разработка технологии изготовления теплостойких стеклопластиков

3.1. Технология изготовления стеклопластиков на основе термореактивных полимерных матриц методом горячего прессования

Изготовление изделий из термореактивных материалов методом горячего прессования представляет собой сложный технологический процесс, состоящий из шести основных операций:

- приготовление пропиточного лака;
- пропитка армирующих материалов (получение рулонных пресс-материалов - препрегов);
- раскрой препрега;
- укладка препрега в пресс-форму;
- прессование заготовок;
- механическая обработка заготовок.

Приготовление пропиточных лаков производится в реакторах с мешалкой. Состав и концентрация пропиточного лака определяются свойствами олигомера и наполнителя. В состав пропиточного лака обычно входят: олигомер, отвердитель, пластификатор, ускоритель отверждения, модификаторы и растворитель.

Следующей технологической операцией изготовления стеклопластиков является пропитка рулонных армирующих материалов с получением полуфабриката (препрега или пресс-материала). В большинстве случаев препреги получают пропиткой из раствора с последующей сушкой. Конструкция сушилки определяется прочностью армирующего материала. Если при пропитке прочность армирующего материала сохраняется - используются машины с вертикальной сушильной камерой. В противном случае, например, для бумаги, используют горизонтальные сушильные камеры. Для изготовления стеклопластиков в качестве армирующего материала используется стеклянная ткань, которая сохраняет прочность в процессе пропитки, поэтому используется вертикальная пропиточно-сушильная машина, принципиальная схема которой приведена на рисунке 3.1 [16, 54].

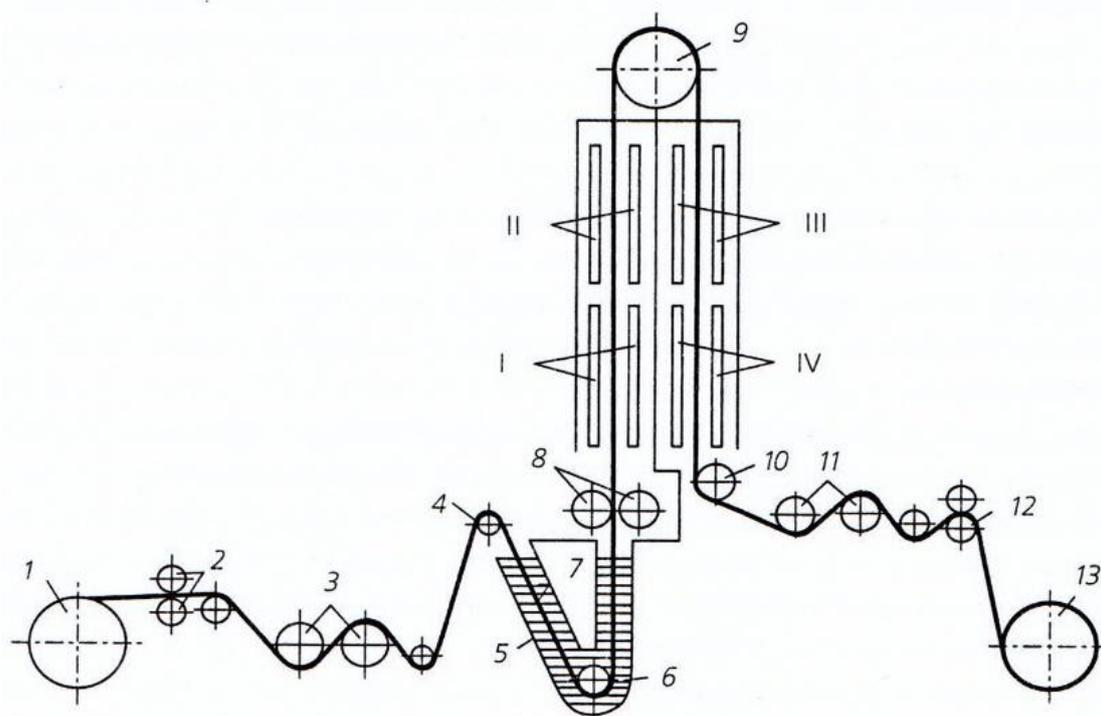


Рисунок 3.1. Схема вертикальной пропиточной машины.

1 – рулон ткани; 2, 4, 6, 9, 10, 12 – направляющие валики; 3 – обогреваемые валики; 5 – пропиточная ванна; 7 – подогреватель; 8 – отжимные валки; 11 – охлаждающие валики; 13 – рулон полуфабриката [16].

Перед началом пропитки рулон армирующего материала 1 устанавливают на размоточном устройстве пропиточной машины, а пропиточную ванну 5 заполняют приготовленным заранее пропиточным лаком. Полотно ткани с рулона 1, установленного на валик с тормозным устройством, проходит направляющие валики 2 с резиновой обкладкой и отдельным приводом, обогреваемые валики 3, направляющие валики 4 и погружается в ванну 5 с раствором смолы, нагретым подогревателем 7.

Для предотвращения испарения растворителя и повышения вязкости лака в ванне насосом создается непрерывная циркуляция раствора. По выходе из ванны пропитанная ткань проходит через зазор между валками 8 для отжима избытка смолы.

Пропитанная ткань после отжима поступает в сушильную часть машины. По температуре горячего циркулирующего воздуха, нагнетаемого через перфорированные трубы, сушильное отделение подразделяется на четыре зоны (I – IV). В зоне I из ткани удаляется часть растворителя по всей толщине слоя смолы. В

зоне II из перегретой ткани испаряется значительное количество растворителя и побочные продукты поликонденсации. После огибания обогреваемого направляющего валика 9, покрытого фторопластом-4, ткань поступает в зону III с наиболее высокой температурой и затем в зону IV с более низкой температурой. Общая длина сушильных камер достигает 20м (по 5м в каждой зоне).

Высушенный препрег, огибая охлаждаемый водой валик 10, проходит охлаждающие валики 11, разглаживающие валики с резиновой обкладкой 12 и вместе с полиэтиленовой пленкой (или без нее) сматывается в рулон 13.

Далее полученный препрег нарезают на заготовки в зависимости от конфигурации получаемых изделий:

- для плит все заготовки выполняются по одному шаблону, соответствующему контуру изделия и его ориентации относительно нитей основы ткани;

- для изготовления изделий цилиндрической и конической формы заготовки пресс-материала нарезаются в виде лент;

- для изделий сложной конфигурации с криволинейными поверхностями требуемую геометрию изделий обеспечивают за счет набора пакета заготовок пресс-материала, раскроенного в соответствии с чертежом изделия.

Для изделий цилиндрической и конической формы применяется метод намотки, который является одним из наиболее распространенных в получении изделий из армированных материалов [16]. Сущность метода намотки состоит в том, что непрерывный волокнистый полуфабрикат (лента пресс – материала) наматывается на вращающуюся оправку, образуя слои и формируя таким образом требуемую толщину и структуру стенки. Конфигурация оправки определяет форму изделия [45]. Намотка ленты пресс - материала производится на специализированных намоточных станках или на обычных токарных станках, оборудованных лентонатяжным устройством. В конструкцию лентонатяжного устройства входят приспособление для закрепления бобины с лентой пресс-материала и нагревательное устройство, обеспечивающее нагрев ленты пресс-материала до перед его намоткой на оправку. Благодаря механизированной намотке обеспечивается повышение прочности и качества изделия за счет создания строгой

ориентации армирующего материала, однородной структуры и более плотной упаковки слоев. После намотки применяют метод горячего прессования для создания повышенных контактных давлений формования изделия.

Прессование является основной стадией технологического процесса изготовления композиционных материалов на основе термореактивных связующих, армированных тканым наполнителем. Большое внимание уделено этому методу переработки полимерных материалов коллективом авторов в работе [45].

Таким образом, технологический процесс получения изделий методом горячего прессования характеризуется несколькими основными параметрами [16, 45], определяющими свойства получаемых материалов. Среди них содержание полимерного связующего, температура, давление и время выдержки при прессовании. Исследование влияния данных параметров на основные характеристики стеклопластиков необходимо для оптимизации технологии горячего прессования применительно к разрабатываемым материалам.

3.1.2 Влияние соотношения армирующий материал - связующее на свойства стеклопластиков.

Соотношение основных компонентов в ПКМ оказывает решающее влияние, прежде всего, на их механические характеристики. Зависимость разрушающего напряжения и модуля упругости при растяжении армированного пластика от содержания связующего выражается аналитическими формулами [34, 35]:

$$\sigma = \sigma_{ст} \left[C_{ст} + (1 - C_{ст}) \cdot \frac{E_{св}}{E_{ст}} \right] \quad (3.1)$$

$$E = E_{ст} \left[C_{ст} + (1 - C_{ст}) \cdot \frac{E_{св}}{E_{ст}} \right] \quad (3.2)$$

где σ , $\sigma_{ст}$ - разрушающее напряжение при растяжении ПКМ и волокна, МПа;

$C_{ст}$ - содержание армирующего материала в ПКМ, объемные доли;

$E_{ст}$ - модуль упругости при растяжении ПКМ и волокна, МПа;

$E_{св}$ - модуль упругости при растяжении связующего.

Из зависимостей (3,1), (3.2) следует, что разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении ПКМ линейно возрастают с увеличением содержания армирующего материала. Однако содержание связующего, даже в конструкциях, работающих на растяжение, нельзя снижать безгранично. Для каждого типа ПКМ существует минимальный предел содержания связующего, ниже которого уже не образуется непрерывная полимерная матрица и нарушается достаточная склейка волокон [16].

В работе [34] определялись зависимости статической и динамической прочности, водостойкости, диэлектрических свойств стеклопластиков на основе эпоксидных матриц от содержания связующего расчетным и экспериментальным путями. Исследования подтвердили правомерность расчетов содержания связующего с использованием зависимостей (3.1, 3.2) [24, 411, 474, 475, 477, 493, 508, 509]. Особенно наглядно указанные зависимости от содержания связующего проявляются при анализе данных статической прочности для стеклопластиков. На кривых зависимости разрушающих напряжений при растяжении и модуля упругости при растяжении от содержания связующего имеются ярко выраженные максимумы (рис.3.2, 3.3).

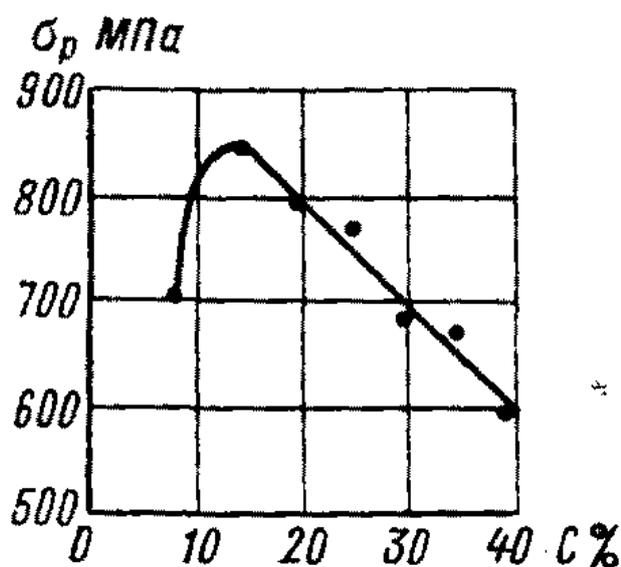


Рисунок 3.2. Влияние содержания связующего на разрушающее напряжение при растяжении для эпоксидного стеклопластика [34]

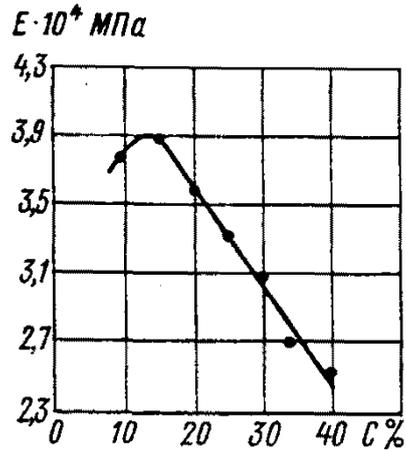


Рисунок 3.3. Влияние содержания связующего на модуль упругости при растяжении для эпоксиаминного стеклопластика [34]

Как и следует из расчета, величина оптимального содержания связующего в ПКМ определяется видом армирующего материала и давлением прессования.

В таблице 3.1 [34] представлены оптимальные (экспериментальные) значения содержания связующего для стеклопластиков на основе сатиновой ткани и тканого ровинга при различных давлениях прессования. Естественно, что в реальных условиях, даже при использовании высоких давлений прессования, достичь идеального распределения связующего в материале невозможно, поэтому экспериментальные оптимальные значения отличаются от расчетных в большую сторону. В высоконаполненных ПКМ, содержащих связующее менее оптимальных количеств, возрастает пористость, являющаяся закономерным следствием неидеального распределения связующего. Пористость резко снижает статическую прочность армированных пластиков и их водостойкость, так как в армированные пластики с повышенной пористостью вода проникает не только посредством активированной диффузии, но и за счет капиллярной фильтрации [34, 38, 44, 51].

Установлено, что для стеклопластиков, отпрессованных при давлении 10-15 МПа, максимальная водостойкость обеспечивается при пористости 1-1,5%, что соответствует содержанию связующего 25-28 % при использовании сатиновых стеклотканей и 21-23% при использовании тканых ровингов. Указанные значения на

3-4% выше по сравнению с оптимальными значениями содержания связующего, определенными на основе прочностных испытаний.

Таблица 3.1 Оптимальные значения содержания связующего для ПКМ

Армирующий материал	Давление прессования, МПа	Оптимальное значение содержания связующего, % (по массе)
Стеклоткань сатинового переплетения из крученых нитей	1	28-30
	5	24-26
	15	22-24
Тканый ровинг кордного переплетения	5	20-22
	15	17-19

Влияние пористости на водостойкость и механические свойства ненаполненных полимеров и ПКМ на их основе рассмотрено также в работе Макарова В.Г., Перлина С.М., Антонова А.А. [55], опубликованной в 1983 г. Авторами были проведены исследования водостойкости стеклопластиков с пористостью от 1 до 16,4 %, изготовленных методом горячего прессования и намотки. Ими показано, что при пористости в 11% водопоглощение стеклопластика почти в три раза превышает соответствующую характеристику эпоксидного ненаполненного полимера. Авторами подтверждены данные о высокой водостойкости стеклопластиков горячего прессования.

3.1.3. Оптимизация технологических параметров прессования

Прессование - основная стадия технологического процесса изготовления изделий из стеклопластиков. Температура, время выдержки и давление при прессовании, а также скорости нагрева и охлаждения во многом определяют качество ПКМ и изделий на их основе. От выбора технологических параметров прессования зависят такие технико-экономические показатели процесса, как производительность труда, энергоемкость и др. Причем для прессования, где используются дорогие оснастки и оборудование, длительность цикла изготовления изделий приобретает особое значение.

Согласно [56, 57] процесс образования сетчатого полимера имеет три основных стадии: первая - до точки гелеобразования, вторая - до начала перехода реагирующей системы в стеклообразное состояние и третья - до полного затвердевания полимера и завершения химической реакции отверждения.

Отмечается [57], что выбор температуры отверждения во многом зависит от химического строения исходных эпоксидных олигомеров и используемых отвердителей. Обращается внимание [58, 59], что полифункциональные олигомеры более чувствительны к режиму отверждения, чем бифункциональные, поскольку гелеобразование их происходит при более низкой степени конверсии эпоксидных групп. Отверждение ароматическими аминами проводят, как правило, в два этапа. Первый этап осуществляется при низкой температуре для снижения тепловыделения, второй - при высокой температуре для достижения более полной степени конверсии.

В работах Гиллхэма И. [60, 61] доказано, что увеличение температуры изотермического отверждения приводит к повышению температуры стеклования эпоксидных полимеров.

Авторы работ [58-60] объясняют характерное поведение эпоксидных полимеров, отвержденных при более высоких и более низких температурах, различиями в их надмолекулярной структуре и распределении свободного объема. В исследованиях [59, 62, 63] сравниваются свойства эпоксидных полимеров, полученных при различных скоростях охлаждения. По аналогии с металлами такие образцы называют "закаленными" и "отожженными". Образцы после "закалки" имели ниже прочностные характеристики и равновесное водопоглощение выше в 1,3-1,4 раза по сравнению с образцами, прошедшими «отжиг». Исследования основных закономерностей образования внутренних напряжений (микронапряжений) в пленках полимеров, отвержденных в жестких подложках, проводились авторами работ [64, 65]. Показано, что основными причинами образования микронапряжений являются химическая и термические усадки армирующего материала и полимерной матрицы. В работе [66] представлены зависимости, иллюстрирующие связь величины начальных напряжений с температурой прессования.

Все эти исследования показывают, что для снижения величин внутренних напряжений отверждение необходимо проводить при более низких температурах. С другой стороны, многими исследователями [62-65] было отмечено, что повышение температуры отверждения до 170-180°C приводит к увеличению теплостойкости эпоксидных полимеров, отверждаемых ароматическими аминами, и ПКМ на их основе, к обеспечению высокой стабильности прочностных и, особенно, диэлектрических свойств при повышенных температурах.

На основе этих исследований было рекомендовано прессовать эпоксиаминные композиционные материалы при температурах 170-180°C. Однако изделия из ПКМ сложной конфигурации, отпрессованные при температурах 170-180 °C, имели более низкую прочность, чем отпрессованные при 140-150°C, так как растрескивались в местах концентраторов напряжений. Усталостная прочность образцов из ПКМ, отпрессованных при температурах 170-180°C, также была ниже соответствующей прочности ПКМ прессованных при 140-150°C. С целью оптимизации температуры отверждения исследовалось влияние этого параметра на свойства и надмолекулярную структуру эпоксиаминных полимеров и на свойства стеклопластиков на их основе.

Образцы эпоксиаминных полимеров отверждались по ступенчатому режиму, выбранному на основании исследований [34]: температура форм для заливки - 90°C, нагрев от 90°C до температуры отверждения со скоростью 10°C в час. Температура отверждения варьировалась от 100 до 200°C. Продолжительность отверждения при исследуемой температуре выбиралась таким образом, чтобы обеспечить степень конверсии эпоксидных групп 0,93-0,95. Охлаждение до 20°C производилось со скоростью 20°C/ч.

Испытания показали, что зависимости свойств полимеров от температуры отверждения носят, как правило, экстремальный характер. Максимум статической прочности для полимера ЭТ-2 (без ускорителя) достигается при температурах отверждения 160-180°C. Введение резорцина (ускорителя) в состав этой композиции обеспечивает высокие прочностные показатели при использовании температур

отверждения в интервале 120-180 °С. Прочность материалов начинает снижаться в случае отверждения при 200 °С.

3.2 Технология изготовления стеклопластиков на основе термопластичных полимерных матриц методом горячего прессования

3.2.1 Технология поверхностной модификации стеклянных тканей низкотемпературной плазмой

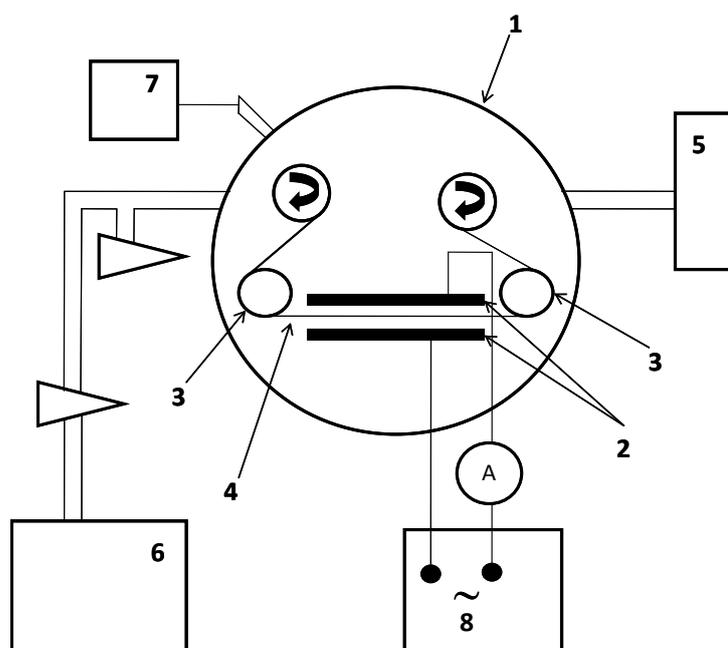
При исследовании влияния соотношения армирующий материал-связующее на механические и диэлектрические свойства эпоксидных стеклопластиков использовалась стеклоткань Т-10 сатинового переплетения, обработанная гидрофобно-адгезионными замасливателями марок 652, 752, 80, 78. Основным компонентом этих замасливателей (аппретов) являются аминосиланы, взаимодействующие с эпоксидными группами связующих, образуя прочную адгезионную связь. Оптимальная температура прессования эпоксидных стеклопластиков, как было указано ранее, находится в диапазоне 140°С – 160°С.

При создании нового теплостойкого стеклопластика СПФС используется частично-кристаллическое связующее полифениленсульфид (ПФС), который не содержит функциональные группы, способные взаимодействовать с аминными группами аппретов на основе аминосиланов. Прочность адгезионной связи стеклянное волокно – ПФС резко снижается. Снижению адгезии также способствует высокая температура переработки стеклопластика СПФС: 240°С-320°С. Стеклопластик СПФС на основе той же стеклоткани Т-10, обработанной аминосиланами, имеет «рыхлую» структуру и склонен к расслаиванию при небольших нагрузках [67].

В качестве армирующего материала при изготовлении стеклопластика СПФС была опробована ткань Т-10 со стандартным парафиновым замасливателем. Основными компонентами этого замасливателя являются парафин, трансформатное масло и композиция ОС-20 (полиэтиленгликолевые эфиры высших эфирных кислот). На ИК-спектре хорошо видны полосы поглощения, характерные для всех

вышеперечисленных ингредиентов [68]. Для парафина и трансформаторного масла это область 750 см^{-1} (колебания «скелета» $-\text{CH}_2-$) и валентные колебания групп CH_2 и CH при 2860 , 2920 и 2960 см^{-1} . Для ОС-20 наиболее характерной является широкая полоса поглощения в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$.

Для исключения расслаивания стеклопластика был применен метод обработки ткани барьерным разрядом на установке УВ-108 производства ООО «Эстроком». Схема установки показана на рисунке 3.4. Ранее данный метод использовался для обработки поверхности пленок полимерных материалов с целью увеличения поверхностной энергии [69]. В работе [70] показано положительное изменение свойств стеклопластика на основе терморезистивного связующего, при обработке стекловолокна в плазме тлеющего разряда.



Рисунке 3.4. Схема установки УВ-108:

1 – вакуумная реакционная камера, 2 – металлические электроды, 3 – система перемотки, 4 – ткань, 5 – система напуска рабочего газа, 6 – система вакуумирования (магистраль, клапаны и вакуумный насос), 7 – система измерения вакуума (лампа ПМТ-2, вакуумметр ВТ-2А), 8 – блок питания разряда.

Установка состоит из вакуумной реакционной камеры 1, внутри которой расположены металлические электроды 2. Откачка воздуха из вакуумной камеры производится с помощью системы вакуумирования 6. В процессе работы необходимое давление рабочего газа (воздуха или инертных газов) регулируется с

помощью системы 5 и контролируется вакуумметром 7. После достижения необходимого давления между электродами зажигается тлеющий заряд с помощью блока питания 8. В процессе работы установки, системой перемотки 3 обрабатываемая ткань протягивается через зазор между электродами.

Обработка ткани проводилась при следующих рабочих параметрах установки:

- рабочий газ – воздух;
- давление в камере 8-10 Па;
- частота тока разряда 50 Гц;
- ток разряда 50 мА;
- время пребывания ткани в зоне разряда 60с.

Обработку стеклоткани проводили последовательно с одной и с другой стороны.

Для характеристики поверхности стеклоткани был использован метод Фурье-ИК-спектроскопии. ИК-спектры отражения измеряли с помощью Фурье-ИК-спектрометра «Bruker Equinox 50S» с приставкой MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR с кристаллом ZnSe в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с 500-кратным накоплением при шаге сканирования 2 см^{-1} . Отнесение полос поглощения проводили согласно [68, 71, 72, 73]. По оси «Y» приведена оптическая плотность *D*.

На рисунке 3.5 представлен ИК-спектр исходного образца стеклоткани. Воздействие барьерного разряда приводит к изменениям в ИК-спектрах образцов. Спектры снимали с обеих сторон обработанной стеклоткани, которые были произвольно обозначены как 1 и 2.

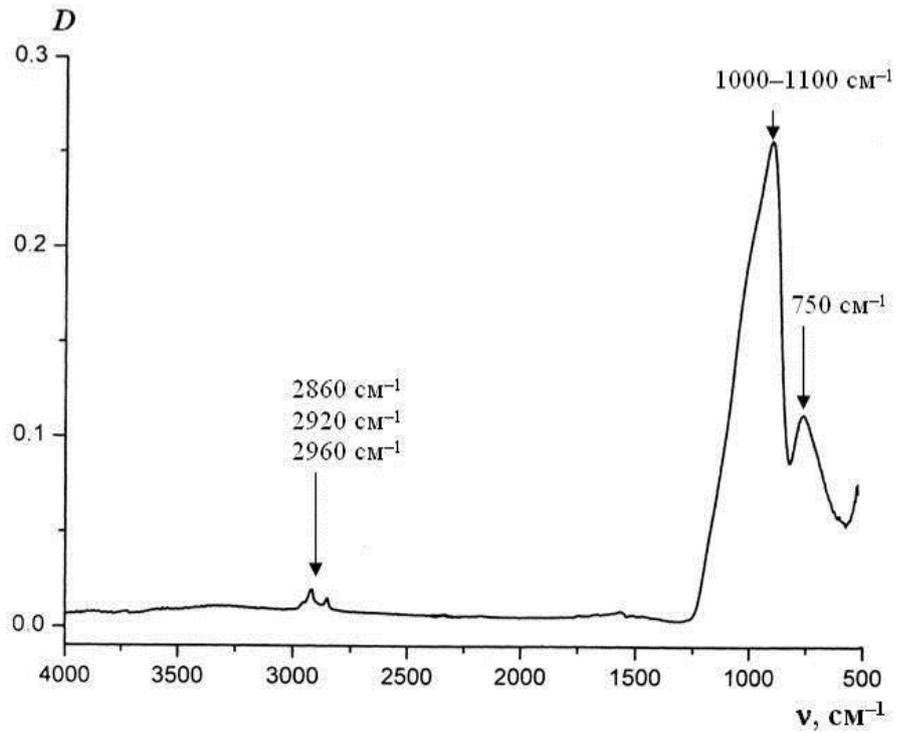


Рисунок.3.5 ИК-спектр исходной ткани.

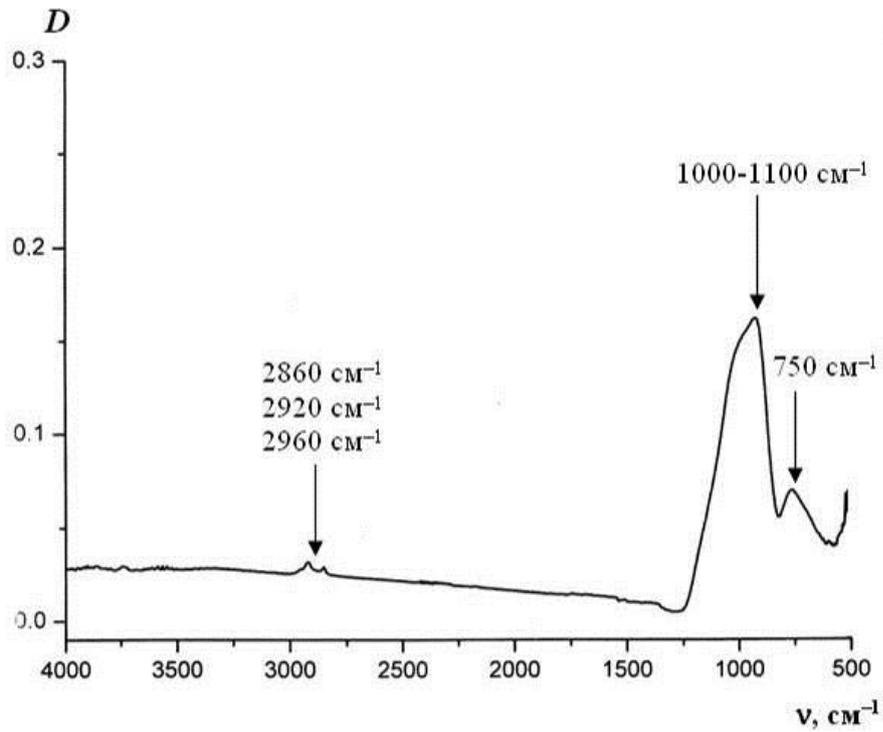


Рисунок 3.6. ИК-спектр стеклоткани после обработки в барьерном разряде (сторона 1).

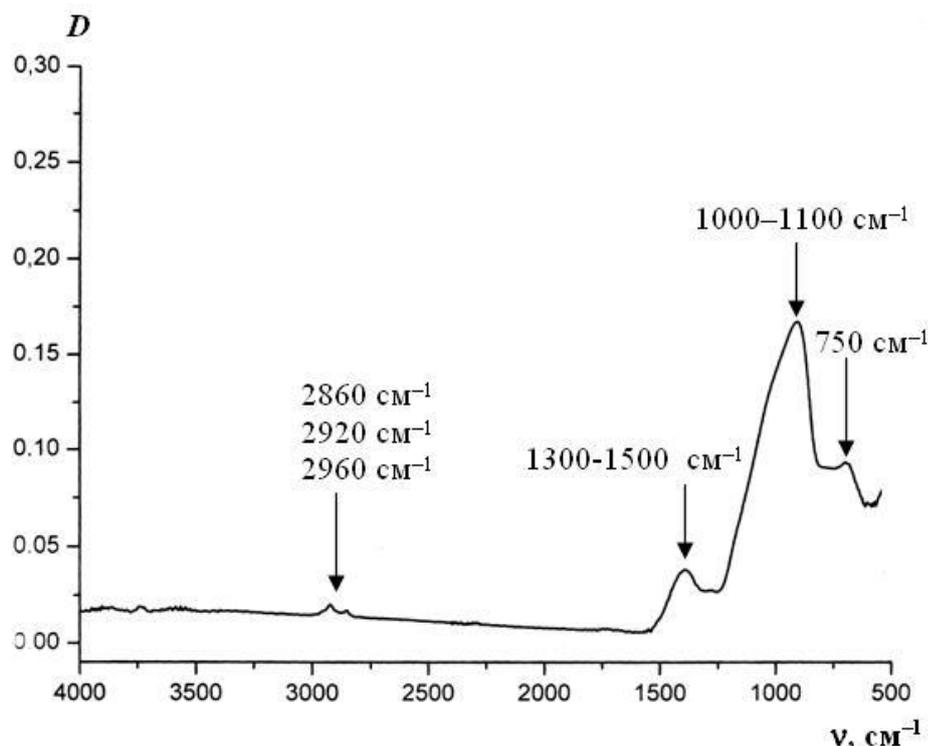


Рисунок 3.7. ИК-спектр стеклоткани, обработанной в барьерном разряде (сторона 2).

Из представленных ИК-спектров видно, что обработка в барьерном разряде изменяет химический состав и структуру соединений, находящихся на поверхности стеклоткани. Известно, что под воздействием различного рода разрядов происходит образование радикалов из органических соединений, сопровождающееся их деструкцией и образованием полимеров различного строения [74]. О наличии деструкции компонентов замасливателя и удалении ее газообразных продуктов свидетельствует общее уменьшение величины оптической плотности D (значения величины по оси «Y» ограничены значением 0.3, тогда как после обработки они соответствуют $D < 0.15$). Из приведенных спектров видно также, что наблюдаемые изменения на одной стороне стеклоткани (сторона 2) более заметны, чем на другой (сторона 1). В обоих случаях наблюдается уменьшение интенсивности всех основных полос поглощения, а также увеличение адсорбции воды (поглощение в области 3500–3600 cm^{-1}) на поверхности материала. Наблюдается также увеличение диффузного рассеяния поверхностью (поскольку измеряются спектры отражения), что связано, по-видимому, с изменением природы поверхностного слоя. В спектре (обработанная стеклоткань, сторона 2) появляется сильная полоса поглощения в области 1300–1500

см⁻¹, связанная с колебаниями кислородсодержащих групп [72], образующихся как в процессе воздействия разряда, так и за счет окисления кислородом воздуха свободных радикалов, возникающих под действием разряда.

Таким образом, воздействие разряда на стеклоткань приводит как к деструкции и частичному удалению замазливателя, так и к образованию на ее поверхности тонкой пленки органического характера, в составе которой имеются кислородсодержащие группы. Наличие таких групп изменяет свойства поверхности стеклоткани, в том числе контактные.

Исследование физико-механических и диэлектрических характеристик образцов электроизоляционных ПКМ на основе ПФС, изготовленных с применением ткани обработанной в барьерном разряде, показало значительное улучшение свойств материала, особенно тангенса диэлектрических потерь в 2 раза, электрической прочности и всех прочностных характеристик в 3 раза. Таким образом, обработка ткани барьерным разрядом является необходимым этапом в технологии изготовления лабораторных образцов теплостойких электроизоляционных ПКМ.

3.2.2 Исследование термопластичного связующего.

Для определения допустимого температурного диапазона переработки ПФС проводились исследования исходного полимера методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Метод ДСК основан на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого и эталонного образца. Эталонный образец представляет собой пустой стандартный алюминиевый негерметичный тигель. Измерения проводились в воздушной среде. Полученные в результате испытаний данные представляют собой зависимости теплового потока от температуры. Обработка кривых ДСК позволяет рассчитать следующие параметры: температуры экзо- и эндопиков кривой ДСК (плавление, кристаллизация и т.д.), площади экзо- и эндопиков кривой ДСК, степень кристалличности образца, температуру стеклования полимера. Кривая ДСК (рисунок

3.8) получена с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC1, производства компании Mettler Toledo (Швейцария).

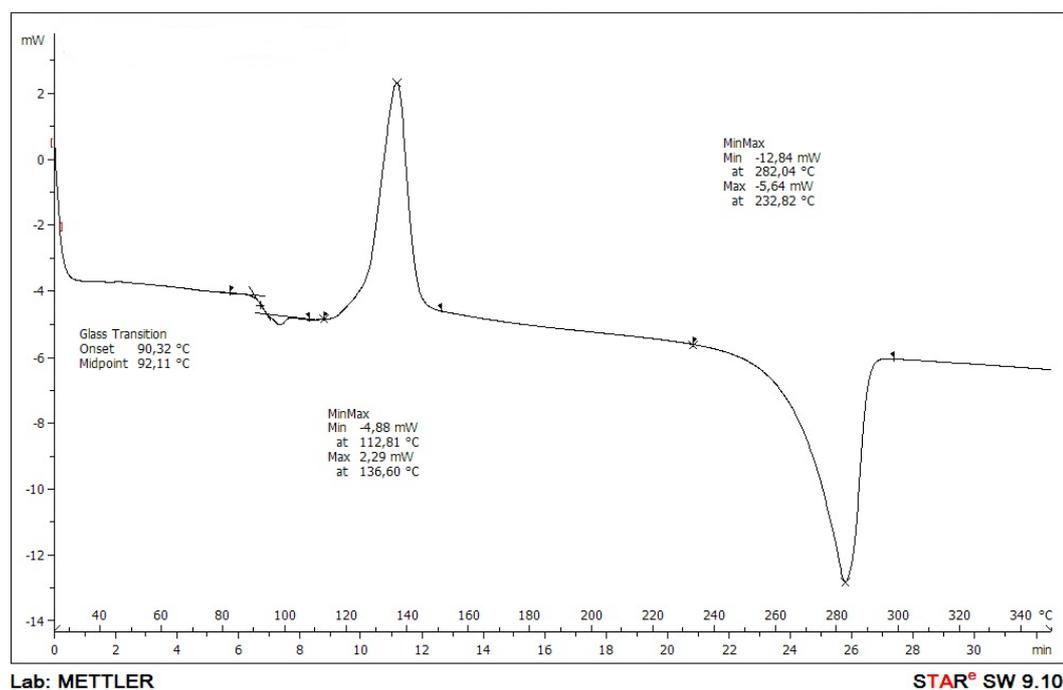


Рисунок 3.8. ДСК образца ПФС (первый нагрев).

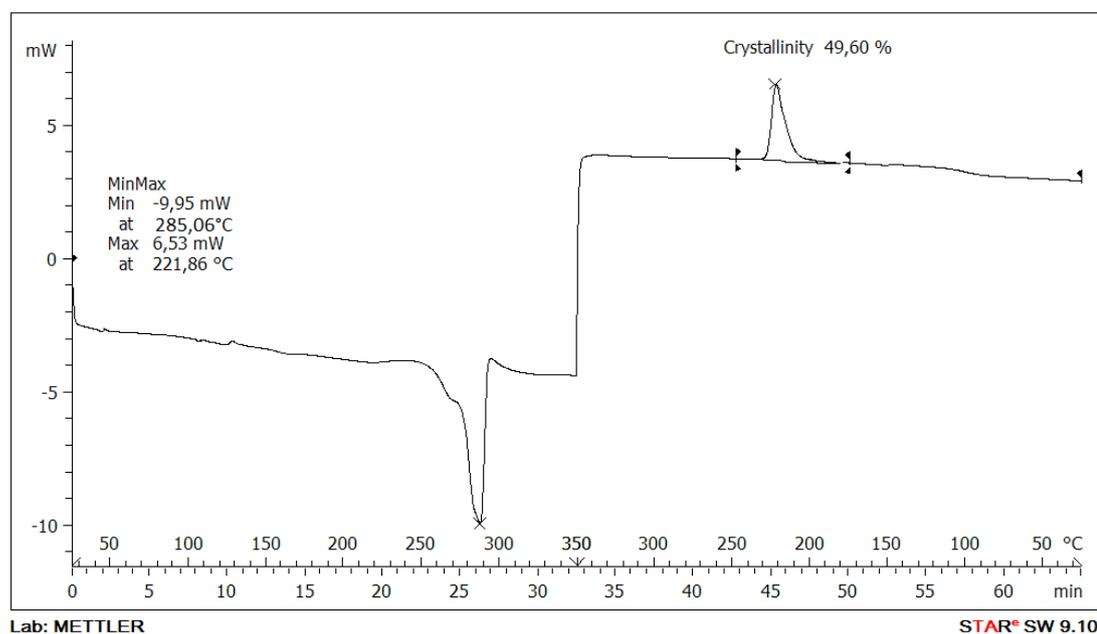


Рисунок 3.9. ДСК образца ПФС (второй нагрев).

При нагревании образца чётко видны температура стеклования ($T_g=93^\circ\text{C}$), температура кристаллизации ($T_{кр}=135^\circ\text{C}$) и температура плавления ($T_{пл}=282^\circ\text{C}$).

При повторном нагреве пики, соответствующие температуре стеклования и кристаллизации, отсутствуют (рис. 3.9), это свидетельствует о высокой степени

кристалличности образца. Немаловажным является присутствие пика кристаллизации из расплава при температуре 221°C. Программный комплекс прибора позволяет вычислить степень кристалличности образца при данной скорости охлаждения, которая составляет ~50%.

ТГА, метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Эксперимент проводился на термомикровесках TG 209 F1 фирмы NETZSCH. Образец помещали в открытый алюминиевый тигель и устанавливали в держатель. Испытания проводили в диапазоне температур от 30 до 800°C при скорости нагрева 20 град/мин, в инертной среде (аргон). Расход инертного газа, пропускаемого через образец, 25 мл/мин, расход защитного газа 10 мл/мин. Масса образца 10-12 мг. Полученные в результате испытаний данные (рисунок 3.10) представляют собой зависимости потери веса от температуры.

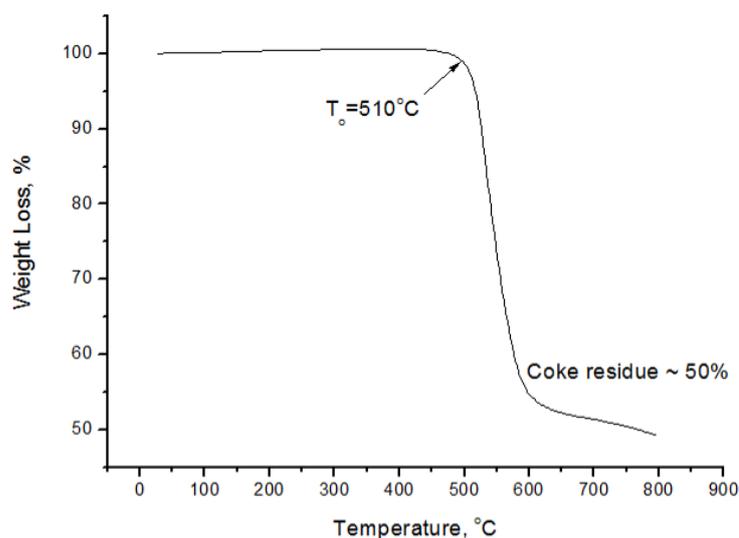


Рисунок 3.10. Температурная зависимость потери веса образца исходного порошка ПФС.

По результатам ТГА можно сделать вывод, что для ПФС температура начала термодеструкции $T_0 = 510^\circ\text{C}$ достаточно высока для того, чтобы можно было проводить переработку порошка по расплавной технологии при температурах 300-350°, не опасаясь его термодеструкции.

Полученные данные о температурном профиле образцов позволяют правильно подобрать технологические параметры изготовления теплостойкого стеклопластика,

обеспечивающие высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики.

3.2.3. Оптимизация технологии пропитки из расплава

Расплавная технология предполагает пропитку тканевого или ленточного наполнителя олигомерным или полимерным связующим в жидком монофазном состоянии. Цепное строение олигомеров и полимеров является причиной невозможности использования метода свободной капиллярной пропитки, при которой низковязкая жидкость движется внутри пор лишь под действием капиллярного давления. Чем больше значение молекулярной массы, тем больше длина и ниже сегментальная подвижность макромолекул, тем менее вероятна пропитываемость только за счет капиллярных сил.

Пропитка армирующих наполнителей полимерами с температурой плавления более 100°C, производится в условиях принудительного силового воздействия на расплав, который двигаясь под давлением заполняет свободное пространство между волокнами ткани, а не заполняет поры между элементарными волокнами в нитях.

Валковая технология применима для сильно сжимающихся проницаемых тканей при небольшом количестве связующего, то есть, в условиях, типичных при изготовлении высоконаполненных армированных композиционных полимерных материалов.

Нанесение полимера на армирующий материал возможно тремя способами:

1. В виде расплава, наносимого на поверхность наполнителя.
2. В виде порошка, также насыпаемого на ткань или ленту до ее поступления в зону плавления.
3. В виде пленки связующего, также нанесенной на ткань или ленту до ее попадания в рабочую зону пропитывающей установки.

Как показано авторами работы [75], в условиях валковой пропитки по 2 и 3 способам полимерное связующее не успевает нагреться в условиях однократного воздействия до температуры плавления. Это вынуждает использовать более сложное

оборудование, а именно 3-х, 4-х (и более) валковые каландры. В связи с этим технологически целесообразным является конструктивное решение пропиточного узла по расплавному методу с устройством, обеспечивающим внедрение расплавленного полимера в ткань..

Вместо валковой пропиточной машины, использовалось пропиточная машина с прижимным устройством, специально разработанным в ФТИ им. Иоффе. Схема усовершенствованной пропиточной машины из расплава приведена на рисунке 3.11.

Исходя из реологических исследований, представленных в работе [75], для пропитки ткани порошком ПФС был выбран режим с температурой 315-320°C и скоростью подачи материала 0,3 метра в минуту.

После прохождения прижимающего устройства препрег поступал в намоточное устройство, где наматывался на бобину.

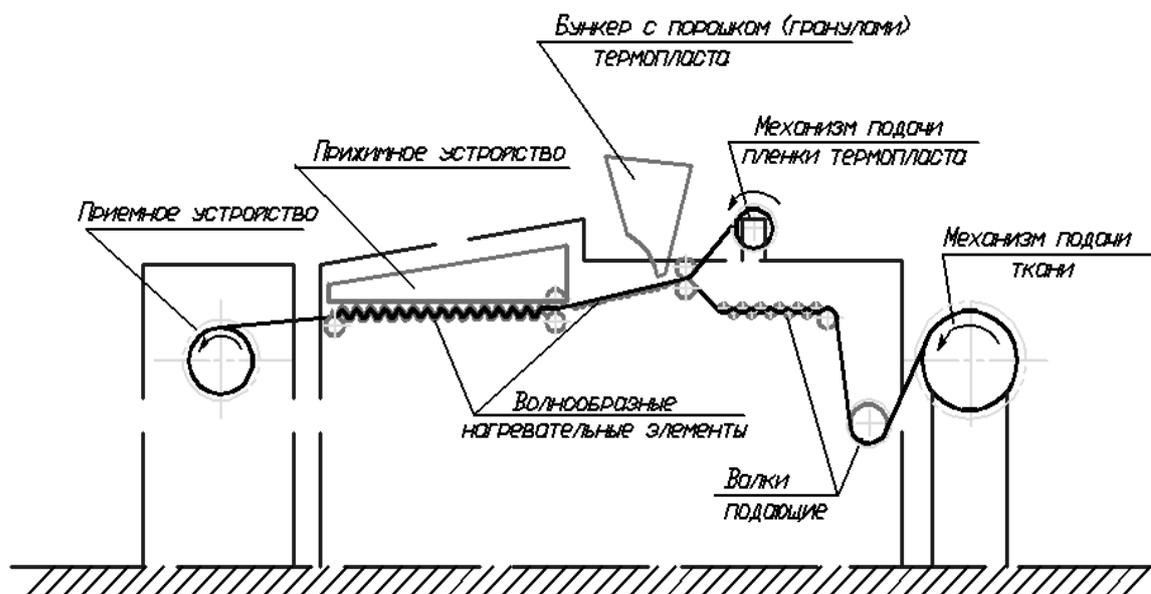


Рисунок 3.11. Схема пропитки из расплава на лабораторной пропиточной машине.

Принимая во внимание теоретические и экспериментальные данные, были скорректированы режимы пропитки из расплава полифениленсульфида (ПФС), в таблице приведены режимы пропитки для и стеклянной ткани марки Т-10.

Таблица 3.2. Режимы пропитки для стеклянной (Т-10) ткани

Полимер	Ткань	Тперераб., °С	Скорость пропитки, м/мин	Величина зазора в прижимном устройстве, мм	Содержание связующего, %
ПФС	Т-10	315	0,2	3	40±5

Благодаря оптимизации параметров пропитки, удалось увеличить содержание связующего в препреге до 40-50%, уменьшив при этом количество отходов.

Альтернативой данной лабораторной пропиточной машине является промышленная пропиточная машина с прижимным устройством в виде 2х пар каландров, например марки ТМА-600-1 фирмы «MIKROSAM» (Македония), разработанная специально для одноэтапного процесса пропитки тканей (стеклянных, углеродных, арамидных) с использованием сырья в виде порошка. Схема машины приведена на рисунке 3.12.

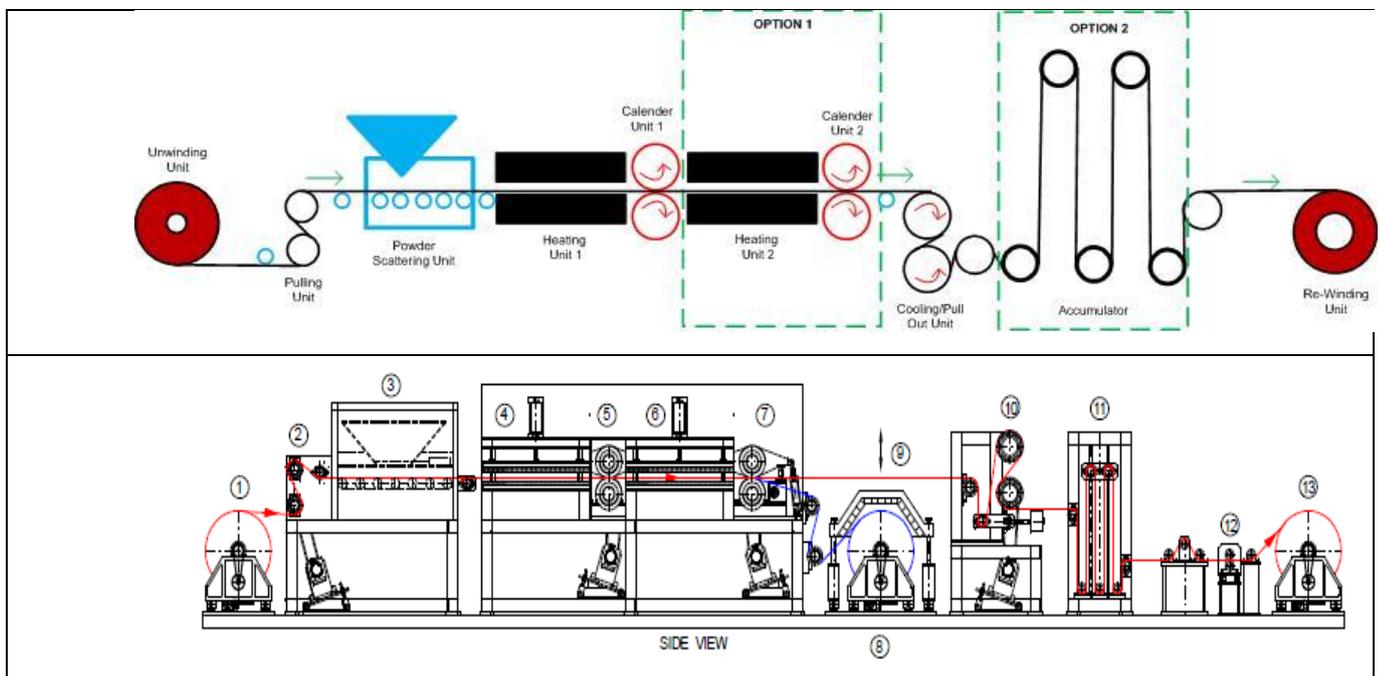


Рисунок 3.12. Схема пропиточной машины из расплава модели ТМА-600-1.

Основные характеристики оборудования:

Максимальная плотность ткани : 400 г/м²;

Максимальная ширина ткани (препрега): 600 мм;

Скорость процесса пропитки: до 3 м/мин;

Температура нагрева: 60-400°С;

Температура валков каландра: 80 - 200°С;

Базовая конфигурация машины состоит из следующих агрегатов:

- Разматывающее устройство. Используется для разматывания ткани. Станция оборудована одновальным разматывателем. Валик для ткани

поддерживается пневматическим валом (диаметров 76,2мм) расположенном на паре самозакрывающихся фиксаторов для обеспечения легкой и быстрой установки. Максимальный диаметр емкости/вместимости – 600мм. Максимальный вес вместимости – 100кг. Контроль и регулирование натяжения ленты осуществляется с помощью устройства для натяжения и компенсатором диаметра.

- Устройство распределения порошка по ширине ткани. Обеспечивает заданную величину содержания связующего, точно нанося порошок термопласта на движущуюся ткань. Ткань проходит под головкой распределяющей порошок, поддерживающей постоянную скорость и подсоединенной к главной системе автоматического регулирования (сервосистемой) машины. Количество наносимого порошка регулируют с помощью изменяемой частоты вращений распределяющих валков. Ширина распределения порошка может быть адаптирована к ширине материала с помощью регулировки ширины внутри бункера (бачка) для порошка;
- Нагревательный элемент. Нагревательный элемент оснащен одной зоной ИК нагрева, состоящей из нагревательной панели внутри камеры нагрева. Панель нагрева данного аппарата оснащена ИК нагревателем с керамическим покрытием. Температура данного устройства может регулироваться и управляться отдельно (независимо) с помощью центральной системы управления оборудования. Диапазон нагрева: 80-400°C;
- Каландр. Оснащен двумя стальными опорными плитами, хорошо отполированными валками (вращающимися цилиндрами) с твердым хромовым покрытием и рабочей длиной 800мм. Открытие и закрытие вращающихся валков осуществляется с помощью гидроустановки с максимальным давлением 100 кг/см². Расстояние между валками можно регулировать с помощью микрометрического винта. Диапазон расстояния составляет 0-3 мм. Валки каландра нагреваются изнутри с помощью

системы нагрева термомаслом. Температурный диапазон составляет 80-200°C (+/- 3°C);

- Устройство намотки препрега. Используется для намотки препрега на рулон. Устройство расположено перед блоком охлаждения. Установленный вал с диаметром намотки оснащен самозакрывающимся патроном безопасности для легкой и быстрой установки. На вал наматывается рулон с регулируемой шириной от 200 мм - 600 мм. Натяжение намотки контролируется датчиком. Внутри системы встроен инфракрасный нагревательный элемент с отражателем. Цель этого нагревательного элемента нагревать наматываемый рулон препрега до 200°C. Расстояние между блоком отопления и наматываемым препрегом на рулон автоматически регулируется в соответствии с увеличением диаметра рулона.
- Охлаждающее устройство. Охлаждающее устройство оснащено охлаждающими секциями с двумя валками, секции соединены с станцией охлаждения воды. Температура охлаждения составляет 14-20°C;
- Узел обрезки края. Позволяет обрезать облой. Состоит из группы ножей для резки края препрега до начала обратной перемотки. Система ножей установлена на каждой стороне. Расстояние регулируется, с допуском в пределах 5 мм.
- Узел намотки препрега. Эта устройство используется для намотки пропитанной ткани. Натяжением намотки контролируется датчиком нагрузки. Начало натяжения намотки осуществляется через центральную систему управления системы.

Процесс пропитки из расплава происходит следующим образом: рулон ткани, разматываясь, проходит через дозатор, в котором происходит нанесение полимера на ткань. Далее ткань с полимером проходит через нагревательное устройство, в котором происходит плавление полимера. Расплав полимера вжимается в ткань с помощью 2-х разогретых валков каландра. Затем происходит намотка полученного

препрега на заранее приготовленную оправку. Необходимо отметить, что данная технология позволяет получить содержание связующего до 60% масс.

3.2.4. Получение заготовок из стеклопластика методом горячего прессования

Суть метода и основные параметры метода горячего прессования представлены в разделе 1.2.4. настоящей работы. Температура и режим прессования стеклопластика на основе термопластичного полифениленсульфида выбирались исходя из температурных значений, полученных методами ДСК, ТГА. Было установлено, что для обеспечения высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик необходимо проводить прессование по следующему режиму: нагрев до 320°C и выдержка 60 мин; охлаждение на воздухе до 220°C для достижения требуемой степени кристалличности 50%, выдержка 30мин; естественное охлаждение.

Давление прессования P определяют в зависимости от конфигурации изделия. Для лабораторных стеклопластиков на основе ПФС давление P составляет от 6 до 8МПа.

Расчет рабочего давления прессования ($P_{раб}$) в МПа, производят по формуле:

$$P_{раб} = \frac{P_o \cdot F_{изд} \cdot P}{Q} \quad (3.3)$$

где: P_o - номинальное давление в гидросистеме пресса, МПа

$F_{изд}$ - площадь изделия, м²

P - давление прессования, зависящее от марки материала, МПа

Q - номинальное усилие пресса, Н.

Выводы по главе 3.

1. Основываясь на литературных данных и проведенных исследованиях показано, что оптимальной, с точки зрения максимальной статической прочности, температурой прессования стеклопластика на основе связующего ЭТ-2 при

использовании ускорителя отверждения является температурный диапазон 120-180°C

2. Разработана технология изготовления теплостойкого стеклопластика на основе ПФС обеспечивающая высокие механические и диэлектрические свойства.
3. Основываясь на результатах исследования физико-механических характеристик и ИК-спектроскопии установлено, что для обеспечения высоких механических характеристик стеклопластика на основе связующего ПФС необходима стадия обработки стеклянной ткани барьерным разрядом.
4. По результатам исследования методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии установлен оптимальный режим прессования препрегов на основе ПФС. Прессование препрега необходимо проводить по режиму: нагрев до 320°C и выдержка 60 мин; охлаждение на воздухе до 220°C, выдержка 30мин; естественное охлаждение.

Глава 4. Исследование свойств стеклопластиков.

В ходе испытаний исследовались лабораторные образцы термостойких электроизоляционных материалов. Состав и маркировка исследованных лабораторных образцов стеклопластиков приведены в таблице 4.1

Для сравнения с существующими аналогами, были испытаны также образцы стеклопластиков марок СТЭФ-1, СТЭФ-У, СТ-ЭТФ.

Таблица 4.1. Перечень исследованных материалов

№ п.п.	Обозначение образца	Полимерная матрица	Армирующий материал
1	СТЭТ-1-Т-10	Эпоксидное связующее марки ЭТ-1	Стекловолоконная ткань Т-10
2	СТЭТ-2-Т-10	Эпоксидное связующее марки ЭТ-2	Стекловолоконная ткань Т-10
3	ПМФС	полиметилфенилсилоксан	Стекловолоконная ткань Т-10
4	ПМСС	полиметилсилсесквиоксан	Стекловолоконная ткань Т-10
5	СПФС, ПФС-4-Т-10	Полифениленсульфид	Стекловолоконная ткань Т-10 обработанная в барьерном разряде
6	СТ-СН	Полициануратное связующее	Стекловолоконная ткань
7	СТЭФ-1 (ГОСТ 12652-74)	Эпокси-фенольное связующее	Стекловолоконная ткань
8	СТЭФ-У (ТУ 1689 И79.0066.002Т)		
9	СТ-ЭТФ (ГОСТ 12652-74)		

4.1 Влияние температуры на физико-механические характеристики стеклопластиков

Одной из основных характеристик стеклопластиков, определяющей область их применения является прочность при сжатии и изгибе. Для материалов, эксплуатирующихся при повышенных температурах, определяющей является также зависимость прочностных характеристик от температуры, которая является одним из критериев определяющих класс термостойкости стеклопластика.

Для исследований влияния температуры на физико-механических характеристики исследовались следующие стеклопластики

СТЭТ-1 - Т-10 - на основе эпоксидного связующего ЭТ-1;

СТЭТ -2- Т-10 - на основе теплостойкого эпоксиаминного связующего ЭТ-2;

СПФС – на основе теплостойкого термопласта полифениленсульфида;

СТ- CN - на основе терморезистивного суперсшитого полицианурата.

ПМФС и ПМСС – на основе кремнийорганических связующих: полиметилфенилсилоксана и полиметилсилсесквиоксана.

В таблице 4.2 и на рисунках 4.1, 4.2 представлены результаты физико-механических испытаний образцов изготовленных стеклопластиков при различных температурах. Приведены значения разрушающих напряжений при сжатии и изгибе.

Таблица 4.2. Физико-механические характеристики образцов исследованных стеклопластиков при различных температурах.

Температура испытания, °	Значения показателей для марок теплостойких электроизоляционных ПКМ:					
	СТЭТ-1	СТЭТ-2	СПФС	СТ-CN	ПМФС	ПМСС
	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа,					
20	509	515	289	295	*	*
100	305	384	270	274		
120	201	340	233	271		
140	132	302	177	272		
160	97	276	141	264		
180	30	117	117	262		
200	*	61	108	257		
220		*	91	258		
280			**	247		
	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа,					
20	873	914	358	531	199	68
100	505	673	275	501	н/д	н/д
120	305	630	254	489	»	»
140	192	541	204	475	»	»
160	103	411	187	479	»	»
180	60	275	175	468	»	»
200	*	109	141	462	69	52
220		*	120	461	*	*
280			**	417		

н/д-испытания не проводились

**-значения параметра ниже предела измерения оборудования*

***-начало плавления образцов*

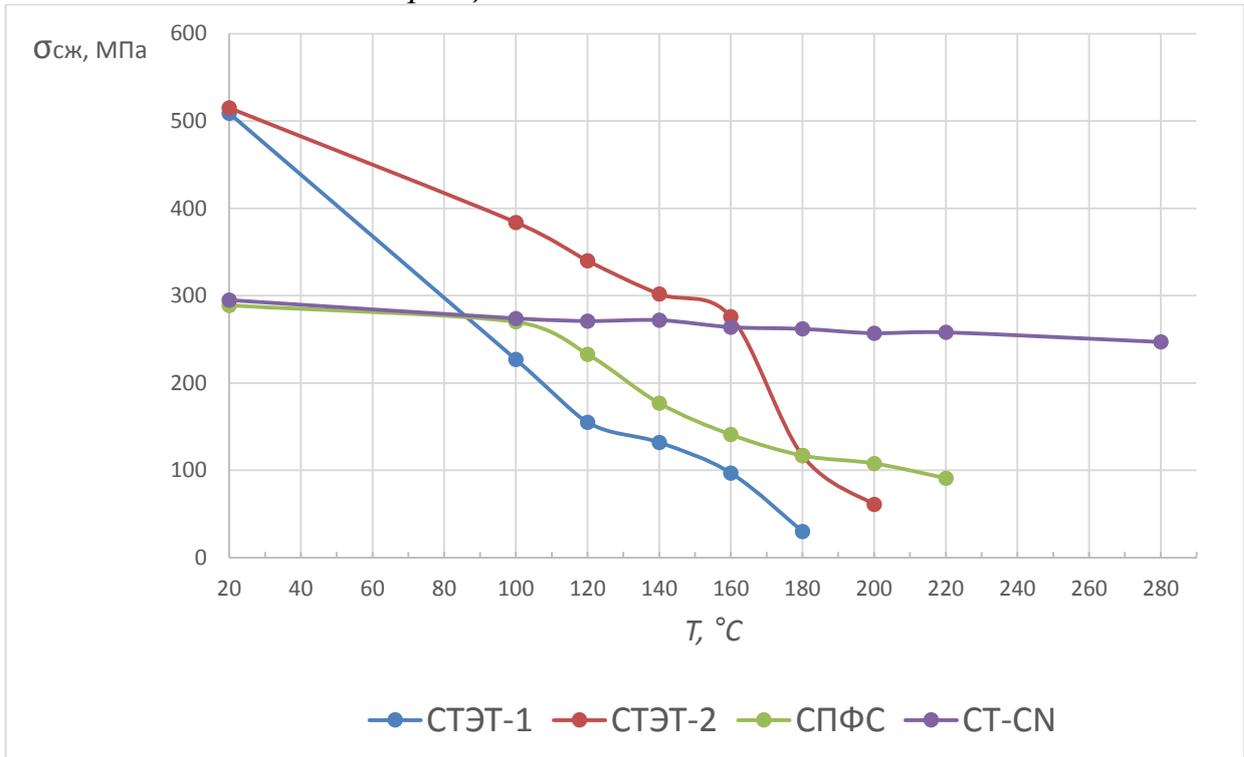


Рисунок 4.1 Влияние температуры на разрушающее напряжение при сжатии стеклопластиков.

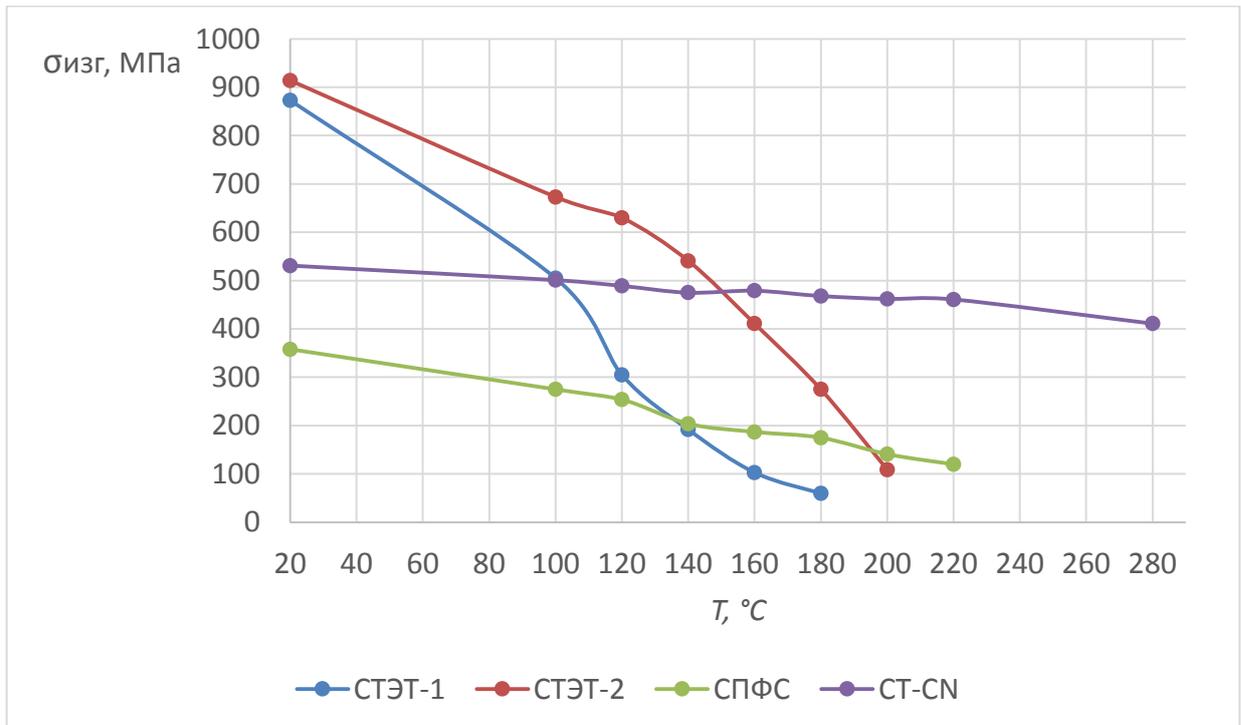


Рисунок 4.2 Влияние температуры на разрушающее напряжение при изгибе стеклопластиков.

Наименьшая деградация свойств при повышенной температуре наблюдается у стеклопластика на основе полицианурата (СТ-CN): при температуре 280°C значения разрушающего напряжения при сжатии и изгибе уменьшаются лишь на 16% и 13% соответственно. Следующий по нагревостойкости - кремнийорганический стеклопластик ПМСС, однако, величина разрушающего напряжения при изгибе у него на порядок ниже, чем у СТ-CN. Испытания на сжатие стеклопластиков на основе кремнийорганических связующих не проводились в связи с наличием множества дефектов (пор, расслоений, несплошностей) в образцах толщиной 10мм.

Стеклопластик СПФС обладает высокой прочностью как при комнатной температуре, так и при температуре 200-220°C. Температура стеклования аморфной фазы ПФС 130-135°C, температура плавления 290-320°C. При температуре стеклования аморфной фазы прочность ПФС снижается на 45-50%, но кристаллы и армирующая ткань выполняют функцию «арматуры» и обеспечивают достаточно высокие прочностные показатели до 200°C (включительно).

Стеклопластик СТЭТ-2 сохраняет высокую прочность до 160°C, однако уже при 180°C происходит значительное ухудшение характеристик за счет расстекловывания полимерной матрицы. В сравнении с ним стеклопластик СТЭТ-1 при 140°C теряет 75% прочности.

Были определены вязкоупругие характеристики угле- и стеклопластика на основе связующего олиго(3-метилена-1,5-фенилцианат) (стеклопластик СТ-CN). Результаты испытаний представлены в таблице и на рисунке. Стеклопластик СТ-CN демонстрирует хрупкий характер разрушения, что отражено в данных по трещиностойкости G_{1c} (таблица).

Таблица 4.3.

Образцы стеклопластиков на основе связующего 3-метилена-1,5-фенилцианат

Образец	Ширина , мм	Толщина , мм	G_{1c} , Дж/м ²
СТ-CN	15.0	2.8	252 ± 30

На рисунке 4.1 приведены температурные зависимости модулей упругости и потерь при сдвиге стеклопластика. Начало размягчения материала, связанное с заметным падением модуля упругости при сдвиге G' , около 300°C. Температура

стеклования (довольно «размытая» в силу высокой степени химической сшивки полимера), определенная по температуре максимума модуля механических потерь G'' , составляет $\sim 330^\circ\text{C}$.

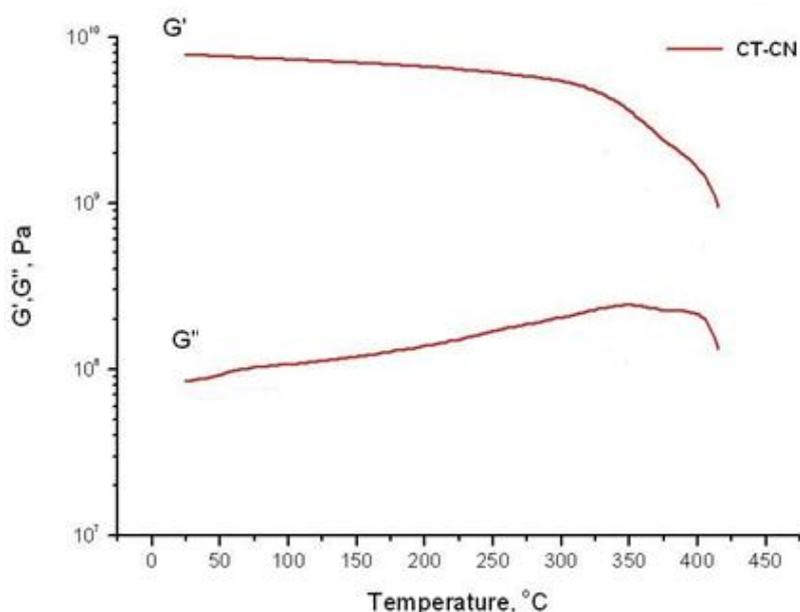


Рисунок 4.1. Температурные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' при сдвиге для материала СТ-СН.

4.2. Исследование диэлектрических характеристик стеклопластиков.

4.2.1. Удельное объемное и поверхностное сопротивление

Испытания проводились в ГОУ ВПО СПбГПУ с помощью прибора «High Resistance Meter Agilent 4339В» на плоских образцах стеклопластиковых материалов размерами 100×100 мм в атмосферном воздухе. Температура окружающей среды при испытаниях составляла $17 \div 20^\circ\text{C}$. Другие атмосферные условия не контролировались. Испытания проводились при испытательном напряжении 100 В, регистрация измеряемой величины R производилась через 60 сек после включения напряжения.

Результаты определения объемного и поверхностного сопротивления приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4.
Удельное объемное и поверхностное сопротивление исследованных
стеклопластиков

№ п.п.	Марка образца	ρ_v , Ом м	ρ_s , Ом
1	СТЭТ-1-Т-10	$(2,16 \pm 1,15)10^{13}$	$(1,0 \pm 0,6)10^{15}$
2	СТЭТ-2-Т-10	$(4,06 \pm 1,53)10^{13}$	$(4,57 \pm 2,55)10^{14}$
3	ПФС-4-Т-10	$(3,02 \pm 2,14)10^{13}$	$(1,49 \pm 0,81)10^{16}$
4	СТ- СN	$(1,03 \pm 0,48)10^{13}$	$(1,68 \pm 1,33)10^{14}$
5	СТЭФ-1	$(2,08 \pm 0,57)10^{12}$	$(4,53 \pm 0,69)10^{14}$
6	СТЭФ-У	$(3,73 \pm 2,20)10^{12}$	$(7,18 \pm 6,77)10^{14}$
7	СТ-ЭТФ	$(3,75 \pm 3,24)10^{12}$	$(9,63 \pm 4,56)10^{14}$

4.2.2. Тангенс угла диэлектрических потерь на 50 Гц.

Испытания проводились с помощью RLC-метра Quard Tech 7600. Определение тангенса угла диэлектрических потерь проводилось по ГОСТ 6433.4-71 «Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при частоте 50 Гц». Испытания проводились на плоских образцах стеклопластиковых материалов размерами 100×100 в атмосферном воздухе. Объем выборки – 3 образца. Испытания проводились при испытательной напряженности 0,5 кВ/мм.

Результаты исследований тангенса угла диэлектрических потерь приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.
Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц исследованных
стеклопластиков

№ п.п.	Марка образца	tgδ
1	СТЭТ-1-Т-10	0,0127
2	СТЭТ-2-Т-10	0,0054
3	СПФС	0,0032
4	СТ- СN	0,0011
5	СТЭФ-У	0,00176
6	СТ ЭТФ	0,00112
7	СТЭФ-1	0,00110

Проведенные измерения тангенса угла диэлектрических потерь образцов стеклотекстолитовых материалов при комнатной температуре при испытательной напряженности 0,5 кВ/мм показали, что все исследованные образцы характеризуются

невысокими значениями $\text{tg}\delta$. Минимальным значением $\text{tg}\delta$ характеризуется образец СТ-CN.

4.2.3. Электрическая прочность.

Испытания проводились в ГОУ ВПО СПбГПУ с помощью высоковольтной установки производства фирмы «Forster», максимальное испытательное напряжение 250 кВ. Испытания проводились на образцах стеклопластиковых материалов размерами 100×100 мм в среде кремнийорганической жидкости ПМС-5. Объем выборки – 6 образцов. В качестве электродной системы использовались сферические электроды диаметром 5 мм. Скорость подъема испытательного напряжения – 0,5 кВ/сек.

Таблица 4.6.
Электрическая прочность исследованных стеклопластиков

	Образец	E _{пр63%} , кВ/мм			β		
		Минимальная граница (α=0,95)	Оценка	Максимальная граница (для α=0,95)	Минимальная граница (α=0,95)	Оценка	Максимальная граница (α=0,95)
1	СТЭТ-1-Т-10	28,4	29,3	30,2	11,8	18,9	20,2
2	СТЭТ-2-Т-10	29,5	30,5	31,6	10,7	17	27
3	СПФС	29,0	29,7	30,4	15,4	23,8	30,4
4	СТ- CN	21,3	21,9	22,6	11,8	18,9	30,2
4	СТЭФ-1	37,9	41,7	45,9	3,95	5,76	8,40
5	СТЭФ-У	59,4	64,2	69,4	5,04	7,81	12,10
6	СТ-ЭТФ	30,7	33,9	36,4	5,04	7,92	12,44

Для аппроксимации результатов испытаний кратковременной электрической прочности вдоль слоев образцов стеклопластиковых материалов использовалась статистика двухпараметрического распределения Вейбулла:

$$F(E_{np}) = 1 - \exp(-E_{np}/E_{np63\%})^{-\beta}, \quad (4.1)$$

где $F(E_{np})$ – функция распределения кратковременной электрической прочности, $E_{np63\%}$ - параметр положения эмпирического распределения кратковременной электрической прочности, β - параметр формы эмпирического распределения, характеризующий разброс экспериментальных результатов.

Температура окружающей среды при испытаниях составляла $17 \pm 20^\circ\text{C}$.

Полученные результаты представлены в таблице 4.6.

4.2. Влияние температуры на диэлектрические характеристики стеклопластиков

В ходе исследований влияния температуры на диэлектрические характеристики стеклопластиков, определялись следующие характеристики в диапазоне температур от 20°C до 200°C :

- удельное объемное сопротивление;
- тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 50Гц;

4.2.1 Удельное объемное сопротивление.

Результаты определения объемного электрического сопротивления образцов СТЭТ-1-Т-10 при разных испытательных температурах приведены в табл. 4.7 и на рис 4.2.

Таблица 4.7

№	$\rho_v, 10^{12} \text{ Ом м}$													
	40°C	50°C	60°C	70°C	80 °C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	160°C	180°C	200°C
1	2,82 $\pm 1,7$	0,96± 0,40	0,87± 0,12	0,54± 0,21	4,16± 3,22	0,65± 1,5	0,55± 0,03	0,71±2,4	0,032±0 ,04	0,028± 0,003	0,015± 0,002	0,003 ± 0,001	0,0011± 0,0002	6 10 ⁻⁵

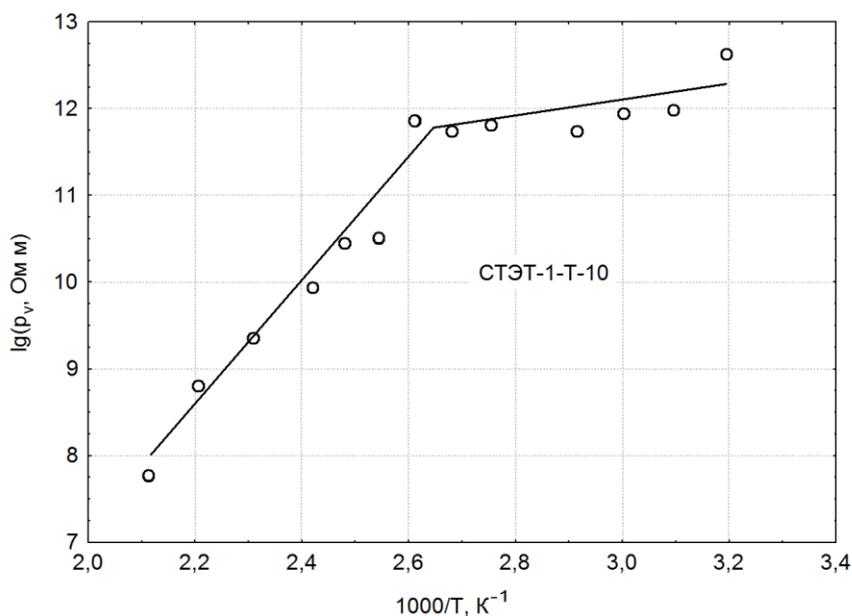


Рис. 4.2. Зависимость $\lg \rho_v = f(1/T)$ материала СТЭТ-1-Т-10 (усредненные значения)

Результаты определения объемного электрического сопротивления образца СТЭТ-2-Т-10 при разных испытательных температурах приведены в табл. 4.8 и на рис. 4.3.

Таблица 4.8.

№	$\rho_v, 10^{12} \text{ Ом м}$								
	40°C	60°C	80 °C	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C
1	3,76± 3,10	5,34± 3,58	4,91 ± 2,22	1,75± 1,66	0,35± 0,10	0,17± 0,082	0,017± 0,005	0,0026± 0,0004	0,0001± 0,00005

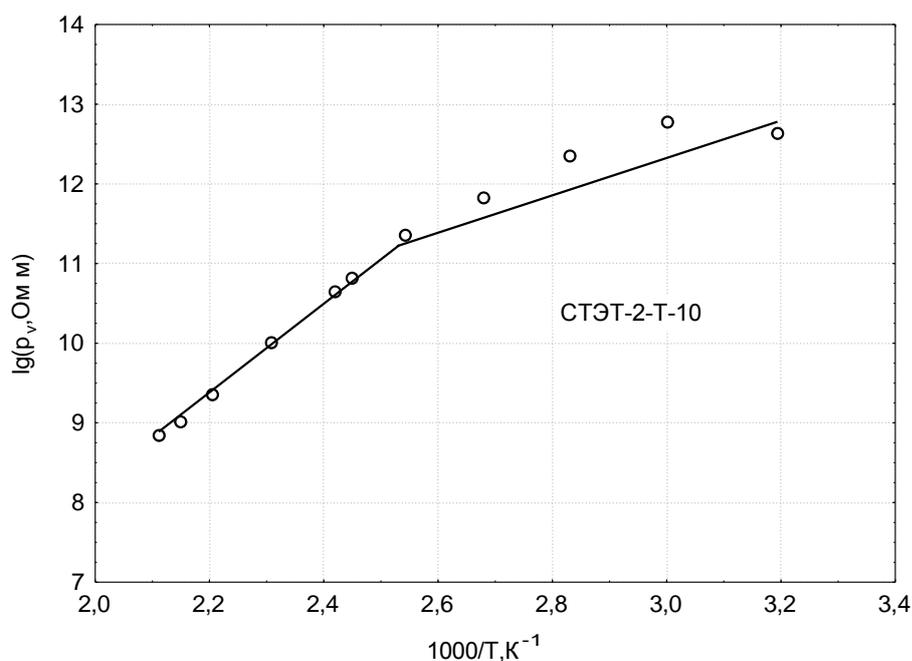


Рисунок 4.3. Зависимость $\lg \rho_v = f(1/T)$ материала СТЭТ-Т-2-10 (усредненные значения)

Результаты определения объемного электрического сопротивления образца СПФС при разных испытательных температурах приведены в табл. 4.9 и на рис. 4.4

Таблица 4.9.

№	$\rho_v, 10^{12} \text{ Ом м}$								
	40°C	60°C	80°C	100°C	120 °C	140°C	160°C	180°C	200°C
1	4,06± 1,62	2,1± 0,38	1,39± 0,74	0,28± 0,08	0,19± 0,16	0,018± 0,003	0,0027± 0,0032	0,0005± 0,00004	0,0002± 0,00001
2	0,65± 0,17	1,05± 1,32	2,14± 2,02	0,58± 0,08	0,28± 0,02	0,044± 0,006	0,0052± 0,0008	0,0094± 0,0010	0,0002± 0,00001

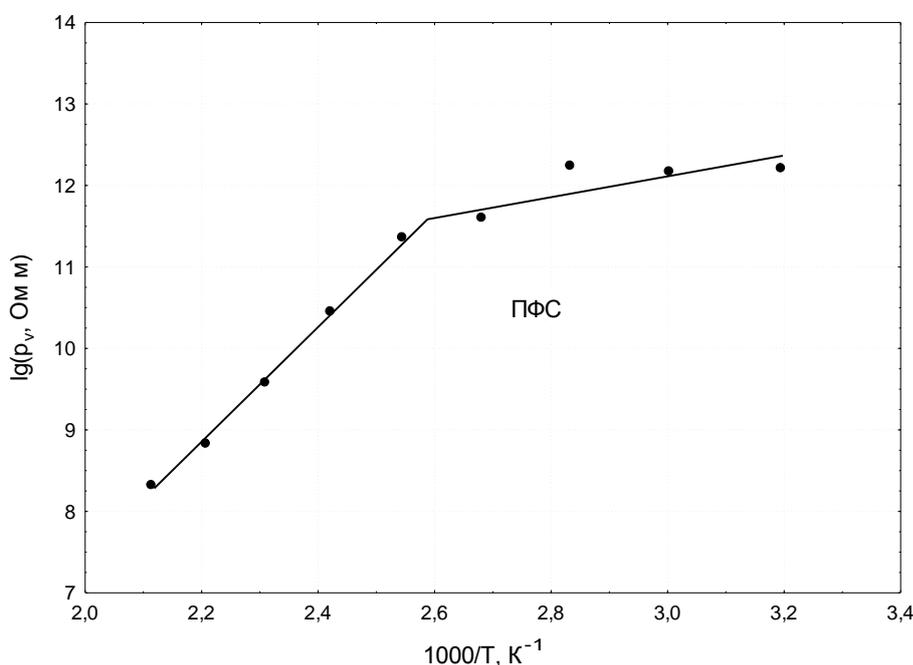


Рисунок 4.4. Зависимость $\lg \rho_v = f(1/T)$ для материала СПФС (усредненные данные)

Результаты определения объемного электрического сопротивления образца СТЭФ-У при разных испытательных температурах приведены в табл. 4.10 и на рис. 4.5.

Таблица 4.10

№	$\rho_v, 10^{12} \text{ Ом м}$								
	40°C	60°C	80°C	100°C	120 °C	140°C	160°C	180°C	200°C
1	8,73± 2,3	1,63± 0,38	2,95± 1,30	1,16± 0,30	0,38± 0,034	0,074± 0,0093	0,013± 0,0019	0,0019± 0,00012	0,0006± 0,00002

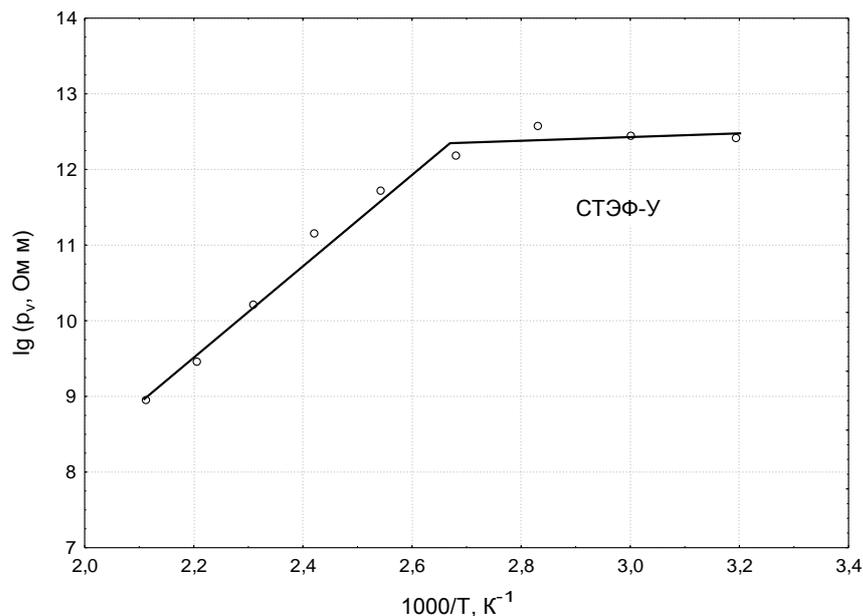


Рисунок. 4.5. Зависимость $\lg \rho_v = f(1/T)$ для материала СТЭФ-У (усредненные данные)

Результаты определения объемного электрического сопротивления образца СТ-ЭТФ при разных испытательных температурах приведены в табл. 4.11 и на рис. 4.6.

Таблица 4.11.

№	$\rho_v, 10^{12} \text{ Ом м}$								
	40°C	60°C	80°C	100°C	120 °C	140°C	160°C	180°C	200°C
1	1,79± 0,62	1,55± 0,35	2,69± 1,09	0,397± 0,203	0,881± 0,187	0,031± 0,0041	0,0064± 0,00076	0,0018± 0,00013	0,00054± 0,000058
2	3,53± 3,51	2,03± 0,46	0,913± 0,133	0,503± 0,021	0,0,193± 0,032	0,0417± 0,005	0,0085± 0,00125	0,00263± 0,00025	0,00093± 0,00005

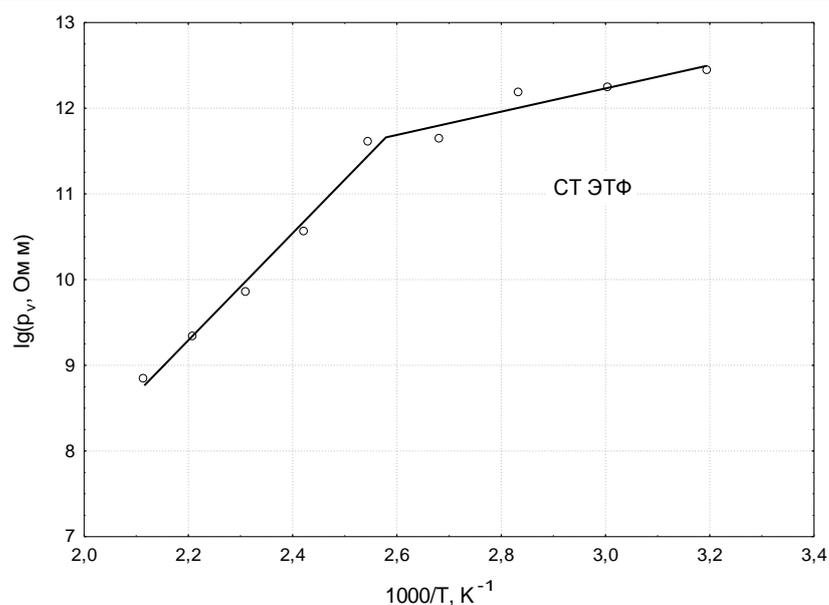


Рисунок. 4.6. Зависимость $\lg \rho_v = f(1/T)$ для материала СТ-ЭТФ (усредненные данные)

Результаты определения объемного электрического сопротивления образца СТ-CN при разных испытательных температурах приведены в табл. 4.12 и на рис. 4.7.

Таблица 4.12.

№	$\rho_v, 10^{12} \text{ Ом м}$								
	40°C	60°C	80°C	100°C	120 °C	140°C	160°C	180°C	200°C
1	12,43±9,20	15,10±0,89	6,57 ±2,88	11,15±5,15	7,33±1,94	3,38±1,24	0,60±0,071	0,056±0,001	0,008±0,000 3

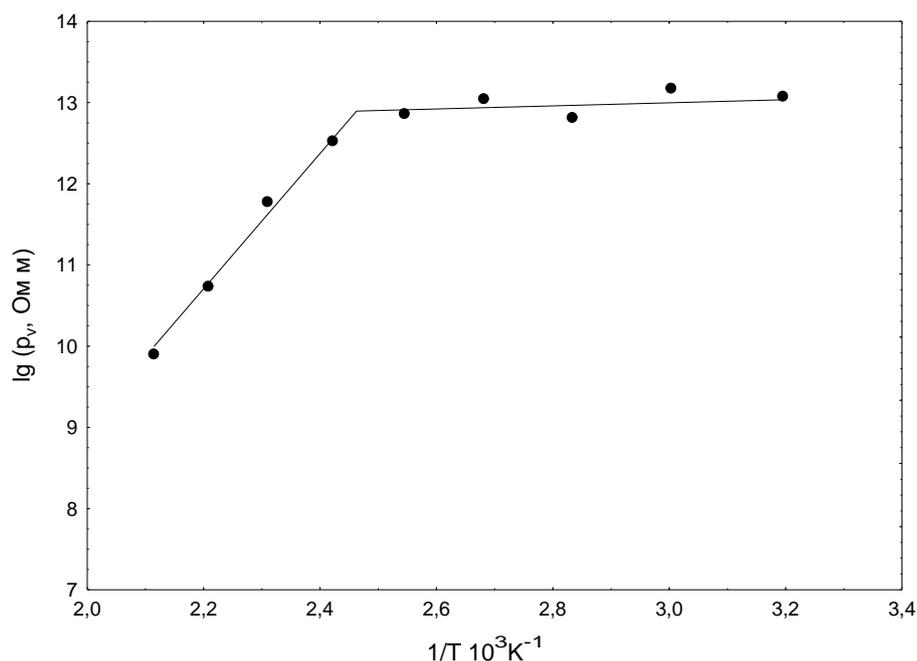


Рис. 4.7. Зависимость $\lg p_v = f(1/T)$ материала СТ-CN.

В таблице 4.13 приведены значения удельного объемного электрического сопротивления стеклопластиков при различных температурах. Эти же результаты представлены в графическом виде на рисунке 4.18. Наибольшим значением сопротивления и наименьшей деградацией свойств обладает стеклопластик СТ-CN. Стеклопластики на основе кремнийорганических связующих обладают практически одинаковыми значениями сопротивления и идентичными зависимостями их от температуры.

Таблица 4.13. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры

Материал	Удельное объемное сопротивление, 10^{12} Ом·м			
	20°C	80°C	120°C	200°C
СТЭТ-1	2,82	0,65	0,03	$6 \cdot 10^{-5}$
СТЭТ-2	4,84	0,97	0,13	$1 \cdot 10^{-4}$
СПФС	4,06	2,14	0,28	$2 \cdot 10^{-4}$
ПМФС	6,73	0,68	0,05	$1 \cdot 10^{-3}$
ПМСС	5,69	0,67	0,09	$4 \cdot 10^{-3}$
СТ-CN	12,43	6,57	7,33	$8 \cdot 10^{-3}$
СТ-ЭТФ	3,53	0,91	0,19	$6 \cdot 10^{-4}$

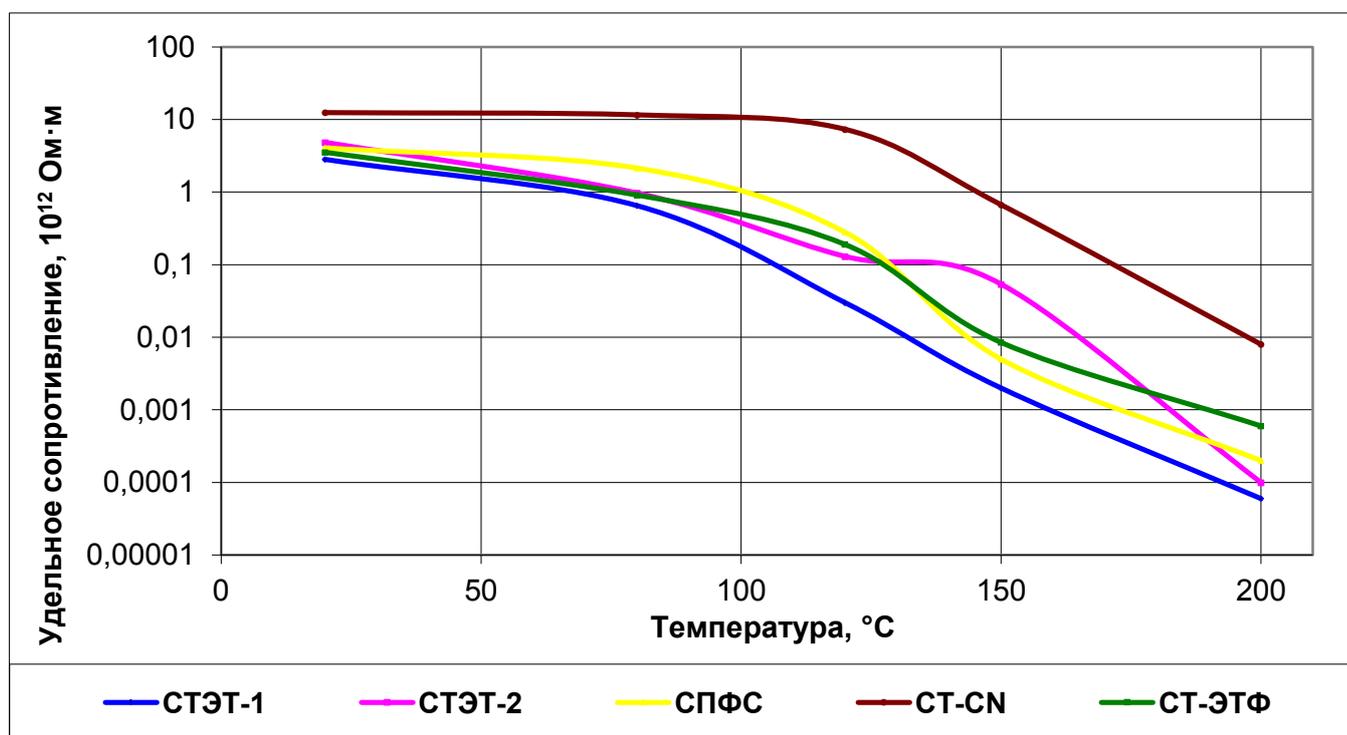


Рисунок 4.8. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры

Стеклопластики СПФС и СТЭТ-2 также обладают высокими значениями сопротивления, как при комнатной, так и при повышенной температурах. Для сравнения также приведены значения для широко применяемого электроизоляционного стеклопластика СТ-ЭТФ.

4.2.2 Тангенс угла диэлектрических потерь на 50Гц.

На рисунке 4.9 и в таблице 4.13 представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры. Для всех материалов данный параметр находится в допустимых для электроизоляционных материалов пределах, однако наименьшими значениями и минимальным изменением тангенса при температурах обладают материалы СПФС и СТ-CN.

Таблица 4.13. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры

Образец	tgδ		
	60°C	100 °C	160 °C
СТЭТ-1-Т-10	0,00445	0,0667	0,4875
СТЭТ-2-Т-10	0,01075	0,03285	0,4304
СПФС	0,0435	0,1081	0,10876
СТ- CN	0,00193	0,00278	0,00742
СТ ЭТФ	0,00655	0,02056	0,43535

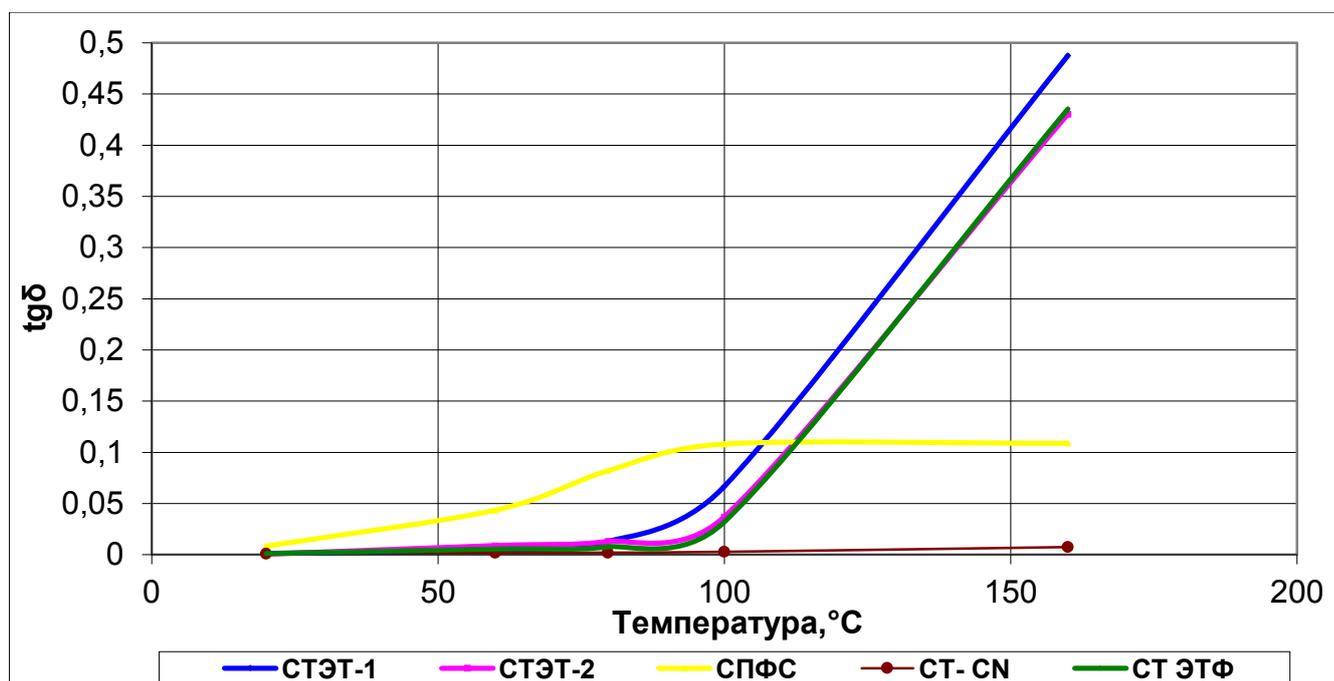


Рисунок 4.9. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 50 Гц от температуры.

4.4 Влияние состава на высокочастотные диэлектрические свойства стеклопластиков.

Как было отмечено ранее, диэлектрические свойства стеклопластика определяются его пористостью, составом и соотношением компонентов, а также степенью отверждения связующего, а тангенс угла диэлектрических потерь зависит, прежде всего, от связующего и составляет в случае применения эпоксидных связующих 0,01—0,02.

Измерение относительной диэлектрической проницаемости ϵ проводилось с помощью микрополоскового резонатора, создаваемого на поверхности образца.

Стеклопластик на основе кварцевых волокон и связующего ЭТ1

Средняя толщина материала (по его контуру): $H = 2,67$ мм

Параметры линии:

- средняя ширина полосковой линии: $W = 5,2$ мм;
- длина микрополосковой линии от разъема до зазора: $50,45$ мм;
- средняя ширина зазора: $1,05$ мм;
- изменение длины резонатора: $\Delta L = 31,7$ мм ($L1 = 60,35$ мм, $L2 = 28,65$ мм).

На рисунке 4.10 приведена снятая зависимость модуля S_{11} (в дБ) от частоты (ГГц) при длинах $L1$ и $L2$.

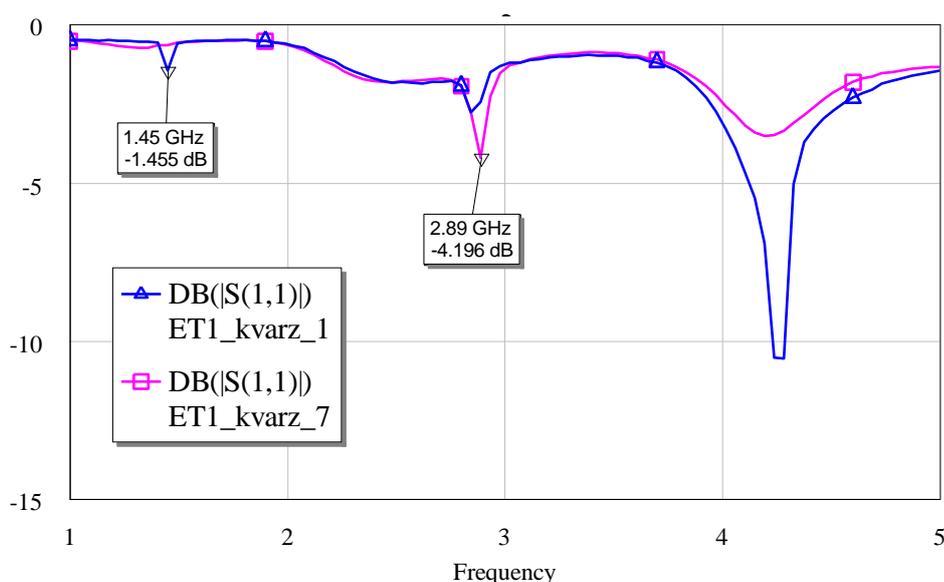


Рисунок 4.10 – зависимость модуля S_{11} от частоты при длине резонатора $L1$ (синяя линия) и $L2$ (фиолетовая линия)

Используя описанный выше метод для резонанса №1 ($f_1 = 1.45$ ГГц, $f_2 = 2.89$ ГГц), получаем $\varepsilon = 3.39$.

Стеклопластик на основе кремнеземных волокон и связующего ЭТ1

Средняя толщина материала (по его контуру): $H = 2.28$ мм

Параметры линии:

- средняя ширина полосковой линии: $W = 5.4$ мм;
- длина микрополосковой линии от разъема до зазора: $50,1$ мм;
- средняя ширина зазора: 0.85 мм;
- длина резонатора: $\Delta L = 16.1$ мм ($L_1 = 49.5$ мм, $L_2 = 33.4$ мм).

На рисунке 4.11 приведена снятая зависимость модуля S_{11} (в дБ) от частоты (ГГц) при длинах L_1 и L_2 .

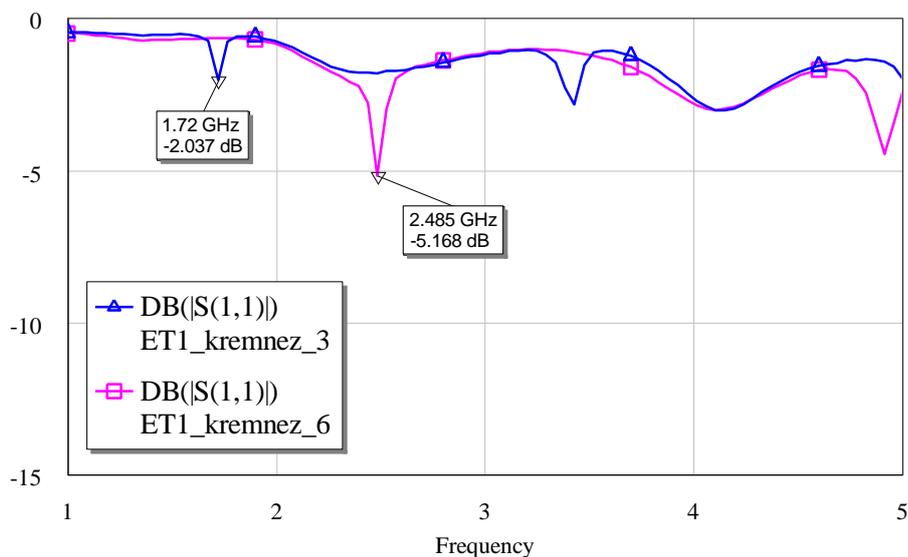


Рисунок 4.11 – зависимость модуля S_{11} от частоты при длине резонатора L_1 (синяя линия) и L_2 (фиолетовая линия)

Используя описанный выше метод для резонанса №1 ($f_1 = 1.72$ ГГц, $f_2 = 2.485$ ГГц), получаем $\varepsilon = 3.53$.

Стоит отметить, что из-за, по всей видимости, плохой прессовки, на поверхности материалов с ЭТ1 наблюдаются "пузырьковые" образования, которые искажают получаемые результаты и нарушают плоскостность поверхности материала.

Стеклопластик на основе кварцевых волокон и связующего ЭТ2

Средняя толщина материала (по его контуру): $H = 2.63$ мм

Параметры линии:

- средняя ширина полосковой линии: $W = 5.75$ мм;
- длина микрополосковой линии от разъема до зазора: $50,45$ мм;
- средняя ширина зазора: 1 мм;
- длина резонатора: $\Delta L = 10.65$ мм ($L1 = 44.7$ мм, $L2 = 34.05$ мм).

На рисунке 4.12 приведена снятая зависимость модуля S_{11} (в дБ) от частоты (ГГц) при длинах $L1$ и $L2$.

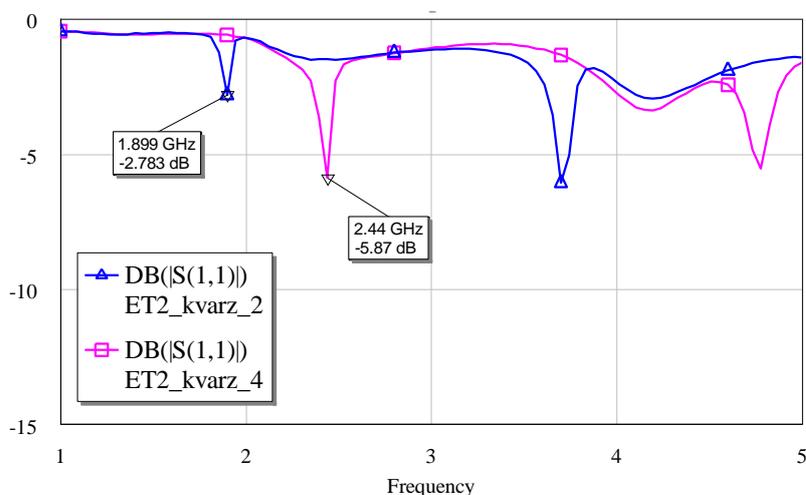


Рисунок 4.12. Зависимость модуля S_{11} от частоты при длине резонатора $L1$ (синяя линия) и $L2$ (фиолетовая линия)

Используя описанный выше метод для резонанса №1 ($f1 = 1.9$ ГГц, $f2 = 2.44$ ГГц), получаем $\epsilon = 3,429$.

Стеклопластик на основе кремнеземных волокон и связующего ЭТ2

Средняя толщина материала (по его контуру): $H = 2,4$ мм.

Параметры линии:

- средняя ширина полосковой линии: $W = 5.5$ мм;
- длина микрополосковой линии от разъема до зазора: $49,95$ мм;
- средняя ширина зазора: 1.35 мм;
- длина резонатора: $\Delta L = 21.15$ мм ($L1 = 49.15$ мм, $L2 = 28$ мм).

На рисунке 4.13 приведена снятая зависимость модуля S_{11} (в дБ) от частоты (ГГц) при длинах L_1 и L_2 .

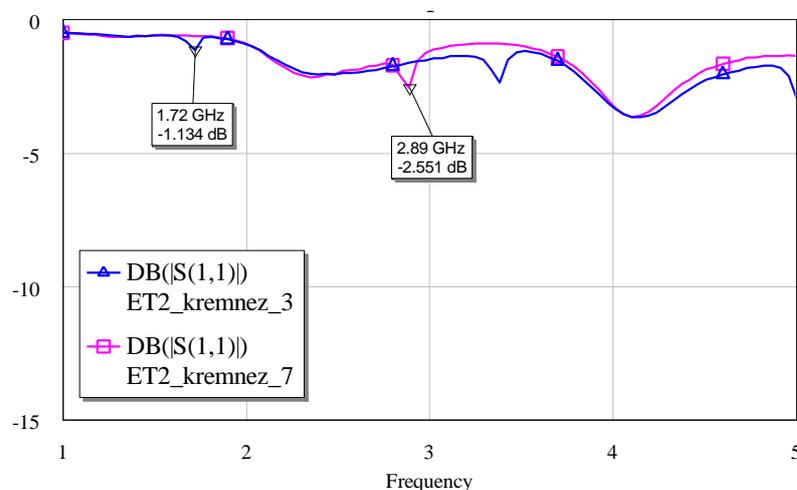


Рисунок 4.13. Зависимость модуля S_{11} от частоты при длине резонатора L_1 (синяя линия) и L_2 (фиолетовая линия)

Используя описанный выше метод для резонанса №1 ($f_1 = 1.72$ ГГц, $f_2 = 2.89$ ГГц), получаем $\epsilon = 3,55$.

Стеклопластик на основе волокон бесщелочного стекла и связующего ЭТ-1 и ЭТ-2

Для стеклопластиков на основе бесщелочных волокон и связующих ЭТ-1 и ЭТ-2 были получены практически идентичные значения диэлектрической проницаемости $\epsilon \approx 4,9$.

Полученные значение представлены в таблице, из которой видно, что наименьшим значением диэлектрической проницаемости обладают стеклопластики на основе кварцевых волокон, что и ожидалось исходя из литературных данных.

Таблица 4.14 Результаты измерения диэлектрической проницаемости

№	Материал волокон	Эпоксидный наполнитель		Ожидаемое значение ϵ
		ЭТ1	ЭТ2	
1	Кварцевое стекло	3,39±0,27	3,4±0,19	3.5
2	Кремнезем	3,48±0,26	3.55±0,23	3.5

	Бесщелочное стекло	4,9	4,9	5,0
--	--------------------	-----	-----	-----

4.5. Влияние воды на диэлектрические и механические свойства стеклопластиков.

Ресурс изделий из стеклопластиков электротехнического назначения, эксплуатирующихся в воде определяется главным образом, количеством воды, сорбированной изделием с момента начала эксплуатации. Эта величина находится в прямой зависимости от пор и микротрещин, гидрофильности связующего, состава стекла и типа армирования, состава технологического замазливателя армирующего материала.

В стеклопластиках, имеющих значительное количество пор (более 4%) и микротрещин, происходят быстро идущие процессы капиллярной конденсации и фильтрации. При меньшей пористости проникновение воды происходит путем активированной диффузии. Содержание пор увеличивается с уменьшением давления прессования: при 0,1 — 1 МПа пористость стеклопластика достигает 10%, а при давлении более 2,5 МПа уменьшается до 2,5—3% [7, 23, 27, 43].

Водостойкость связующих определяется, прежде всего, содержанием полярных групп в отвержденном полимере в связи с образованием водородных связей между полярными группами эпоксидного полимера и молекулами воды [10].

Скорость диффузионных процессов увеличивается с повышением температуры воды (рис. 4.14). Для эпоксидных связующих и стеклопластиков справедлива линейная зависимость $\ln D — 1/T$ (T — абсолютная температура, К), т.е. справедливо уравнение Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (4.1)$$

где D_0 — константа уравнения;

R — универсальная газовая постоянная;

E_D — энергия активации процесса диффузии, равная для эпоксидных связующих 25—26 Дж/моль.

При повышении температуры воды до величины, близкой к температуре стеклования связующего (для связующего ЭТ-1 $\approx 80-90^{\circ}\text{C}$), увеличивается скорость диффузии, гидролиза замасливателя и разрыва адгезионных связей.

Для эксплуатации в воде с повышенной температурой целесообразно использовать более теплостойкие стеклопластики с минимальным количеством нитрильных, гидроксильных и других полярных групп.

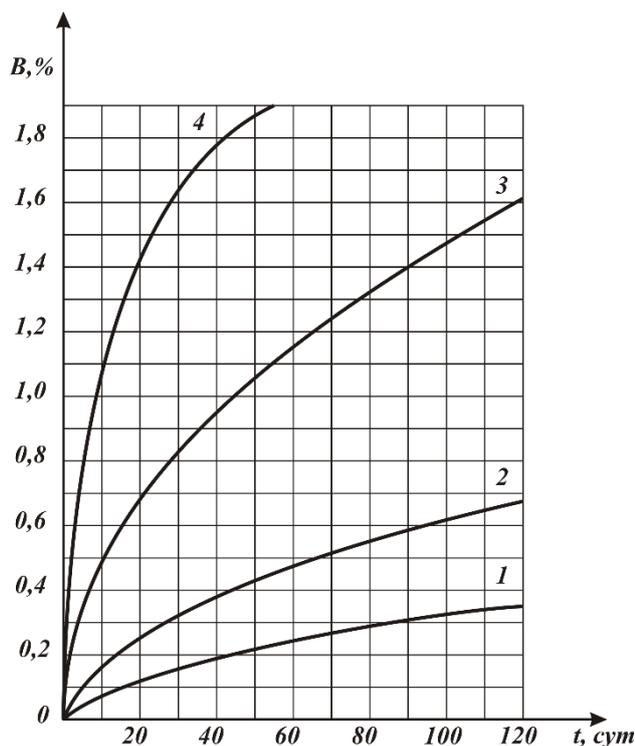


Рисунок 4.14. Кинетика водопоглощения (W , %) эпоксиминовых стеклопластиков при температурах воды: 1- 20°C , 2- 40°C , 3- 60°C , 4- 80°C [16].

Установление зависимостей между количеством поглощенной воды и изменением механических и диэлектрических свойств стеклопластиков позволит спрогнозировать степень деградации свойств материалов в зависимости от времени пребывания в воде [16, 34], имея данные по динамике водопоглощения материала. Установлению механизма водопоглощения высоконаполненных композиционных материалов посвящено множество работ [34, 51, 76], предложен ряд теорий водопоглощения, радикально отличающихся от хорошо известных капиллярной фильтрации и активированной диффузии [77]. В данной работе вопрос применимости

конкретной теории к стеклопластикам не рассматривался и требует проведения отдельного исследования.

При отсутствии вымывания в определенном интервале температур каждому значению водопоглощения стеклопластиков соответствует определенное изменение диэлектрических и механических характеристик. Так, для эпоксидных стеклопластиков марки СТЭТ-1 водопоглощению, равному 0,7% (полученному при температуре 20, 40 и 60°C соответственно через 500, 120 и 25 сут. испытаний), соответствует увеличение диэлектрической проницаемости на 8—10% и тангенса угла диэлектрических потерь — в 1,5—2 раза. При отсутствии вымывания изменение механических и диэлектрических свойств под действием воды носит обратимый характер. При сушке одновременно с удалением влаги эти свойства практически восстанавливаются до первоначального значения [16, 34].

Для прогнозирования изменения диэлектрических свойств могут быть использованы графические зависимости $\rho_v = f(W)$, $\operatorname{tg}\delta = f(W)$, $\varepsilon = f(W)$. При прогнозировании ожидаемого водопоглощения и изменения эксплуатационных характеристик в случае периодического увлажнения необходимо учитывать процесс десорбции воды, который протекает практически с той же скоростью, что и процесс диффузии [16, 27, 34].

3.4.2. Влияние водопоглощения на физико-механические характеристики стеклопластиков.

В качестве критерия оценки изменения механической прочности стеклопластиков от водопоглощения был использован показатель разрушающего напряжения при сжатии. Учитывая ограниченные сроки испытаний, для интенсификации процесса водопоглощения были проведены исследования при экспозиции образцов в воде с температурами 20, 40, 60, 80 °C. Выбранные температуры испытаний увеличивают скорость диффузии воды в полимерные материалы, не вызывая при этом резкого изменения механизма процесса [30]. Последнее делает возможным использование полученных данных для

прогнозирования кинетики более длительного процесса при нормальной температуре. Одновременно экспозиция образцов в воде при температурах 40, 60, 80 °С позволяет изучать поведение армированных пластиков при комплексном действии воды и повышенной температуры. Результаты исследований представлены на рис.4.15.

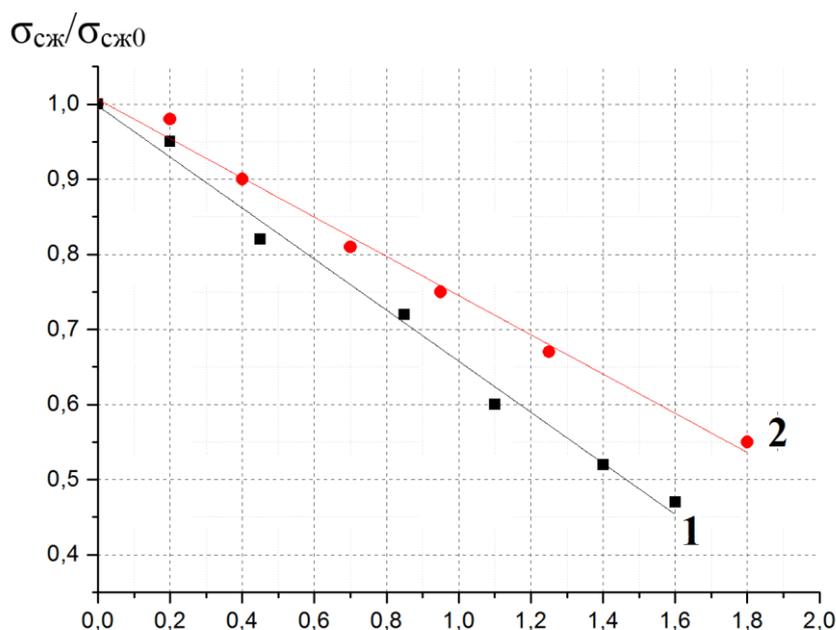


Рисунок 4.15. Зависимость «остаточной» прочности при сжатии стеклопластиков от количества сорбированной воды.

1 – стеклопластик СТЭТ-1;

2 - стеклопластик СТЭТ-2.

Для удобства сравнительной оценки исследованных материалов из представленных рисунков прочность выражена в единицах относительной остаточной прочности ($\sigma_{ост}$), представляющей собой отношение разрушающего напряжения образцов после выдержки в воде к исходному значению разрушающего напряжения (σ_0) на воздухе при 20 °С. Для прогнозирования снижения прочности материалов в составе изделий целесообразно использовать аналитические зависимости вида

$$\sigma_{ост} = 1 - KW,$$

где W - водопоглощение в заданный период времени, %;

K - экспериментальная константа.

Константа K может быть найдена из корреляционных зависимостей, $\sigma = f(W)$, построенных по результатам проведенных исследований. При этом получены следующие уравнения (обработка экспериментальных данных проводилась методом аппроксимации полученных значений в программном пакете OriginLab):

$$\text{для стеклопластика СТЭТ-1 } \sigma_{\text{ост}} = 1 - 0,34W; \quad (4.2)$$

$$\text{для стеклопластика СТЭТ-2 } \sigma_{\text{ост}} = 1 - 0,26W. \quad (4.3)$$

Характерно, что прочность образцов для данного материала, имеющих одну и ту же величину водопоглощения, одинакова, независимо от того, при какой температуре воды выдерживались образцы. Например, при увеличении содержания воды в стеклопластике СТЭТ-2 (рис.4.15) до 0,65 %, разрушающее напряжение при сжатии снижается на 17-20 %. Образцы стеклопластика толщиной 5 мм достигают указанной величины водопоглощения в воде при температуре 20°C через 230 сут, при 40°C - через 112 сут, при 60 °C через 16 сут, при 80 °C - через 6 сут.

Полученная закономерность позволяет применять ускоренные испытания для оценки водостойкости стеклопластика, т.е. выдержку в воде образцов при повышенных температурах для определения зависимости прочности материала от водопоглощения.

3.4.1. Влияние водопоглощения на диэлектрические характеристики стеклопластиков.

Снижение диэлектрических характеристик стеклопластиков определяется, главным образом, количеством поглощенной влаги в связи с ее большой диэлектрической проницаемостью ($\pi \cdot r_0^3 \cdot \epsilon = 81$) и значительной электропроводностью ($4,2 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Были исследованы образцы стеклопластиков на эпоксидных матрицах ЭТ-1 и ЭТ-2. Диэлектрические свойства (ϵ и $\text{tg}\delta$) определялись при частоте 10^6 Гц на измерителе добротности контура типа Е4-4 на образцах диаметром 100 мм толщиной 3 мм в соответствии с ГОСТ 6433-74. Объемное сопротивление определялось на мегомметре

типа Е6-3. Параллельно на тех же образцах определялось водопоглощение. Образцы выдерживались в воде с температурой 20, 40, 60, 80 °С.

Для стеклопластиков были проведены также исследования по восстановлению диэлектрических характеристик при десорбции воды. Установлено, что процесс изменения диэлектрических характеристик в воде имеет обратимый характер. После сушке на воздухе в течение 24 часов при температуре 80°С диэлектрические характеристики восстанавливаются до уровня, соответствующего их первоначальным значениям.

Проведенные исследования позволили установить корреляционную связь между водопоглощением и изменением диэлектрических характеристик. Полученные графические зависимости $tgd = f(W)$; $\varepsilon = f(W)$; $\rho_V = f(W)$ показаны на рисунках 4.16-4.18.

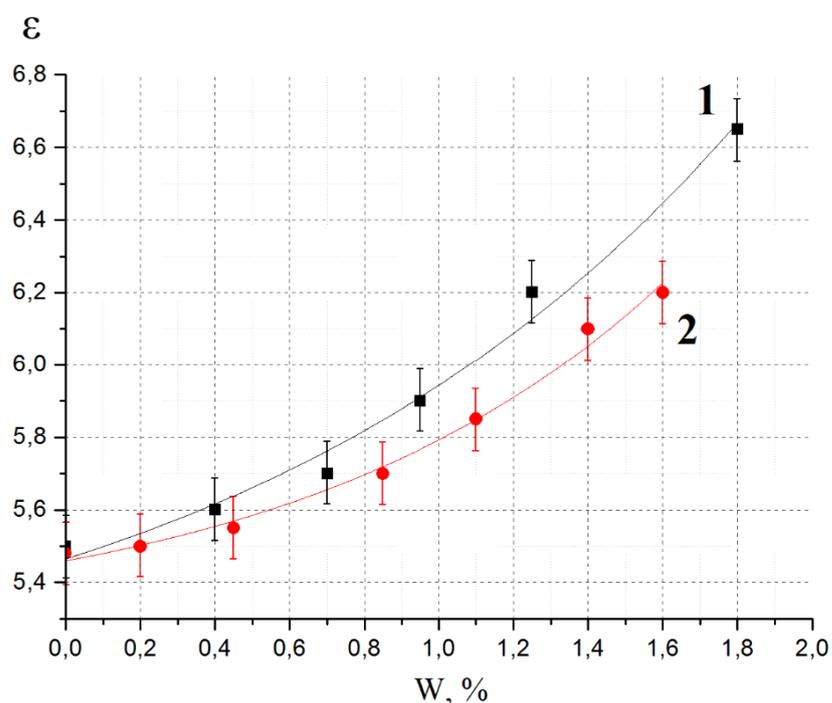


Рисунок 4.16. Зависимость диэлектрической проницаемости стеклопластиков от количества сорбированной воды.

1 – стеклопластик СТЭТ-1;

2- стеклопластик СТЭТ-2.

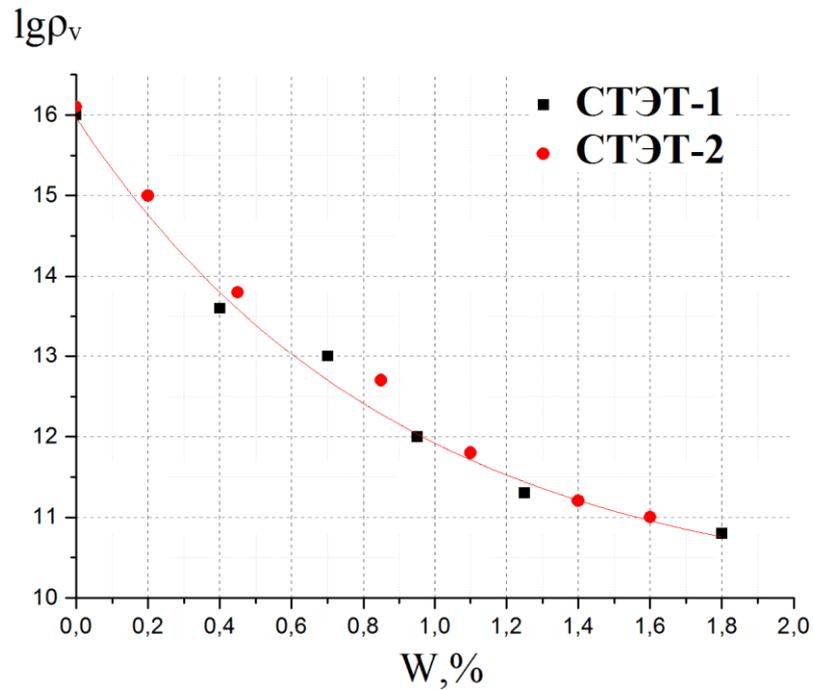


Рисунок 4.17. Зависимость объемного электрического сопротивления стеклопластиков в зависимости от количества сорбированной воды.

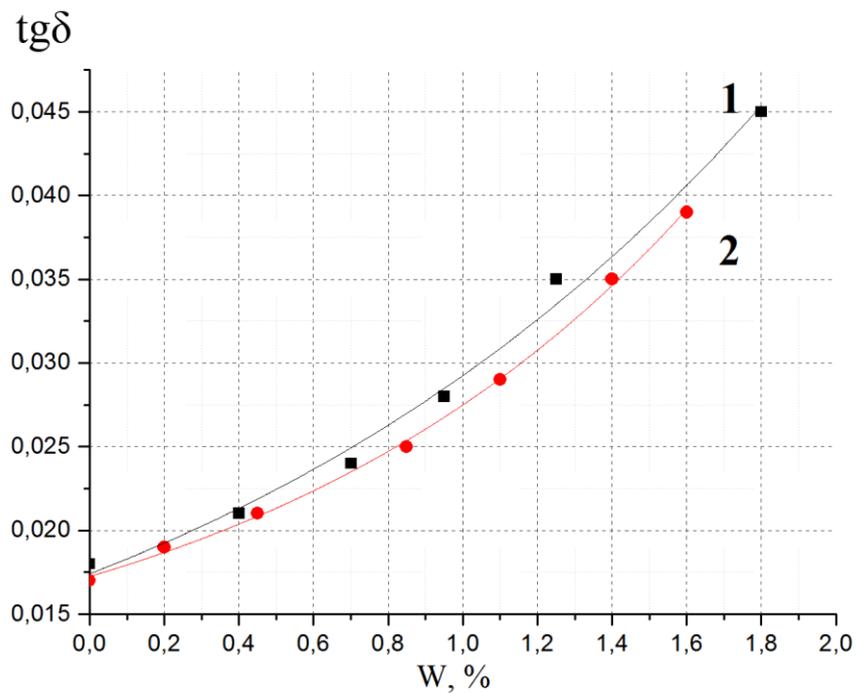


Рисунок 4.18. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь стеклопластиков в зависимости от количества сорбированной воды.

1 – стеклопластик СТЭТ-1;

2- стеклопластик СТЭТ-2.

Рассчитав ожидаемое водопоглощение, можно определить значения диэлектрических характеристик материала в составе конструкций в заданное время эксплуатации. Необходимо также отметить, что при определении диэлектрических характеристик, также как прочностных, наблюдается общая закономерность. Диэлектрические свойства образцов, имеющих одну и ту же величину водопоглощения, одинаковы, независимо от того, при какой температуре воды выдерживались образцы. Таким образом, при определении корреляционных зависимостей $\varepsilon = f(W)$; $tg\delta = f(W)$; $\rho_V = f(W)$ можно также, как и при определении $\sigma = f(W)$, использовать ускоренные испытания - выдержку в воде при температуре 60°C. Указанные зависимости используются для прогнозирования диэлектрических свойств стеклопластика в составе изделия.

Выводы по главе 4.

1. Проведены исследования физико-механических свойств стеклопластиков на основе эпоксидных связующих, полицианурата, полифениленсульфида и кремнийорганических связующих. Показано, наименьшая деградация свойств при повышенной температуре наблюдается у стеклопластика на основе полицианурата (СТ-CN): при температуре 280°C значения разрушающего напряжения при сжатии и изгибе уменьшаются лишь на 16% и 13% соответственно, что связано с высокой температурой стеклования полициануратного связующего – 330°C. Стеклопластик СТЭТ-2 обладает наибольшей механической прочностью из исследованных в диапазоне температур до 160°C.

Установлено, что при температуре стеклования аморфной фазы прочность стеклопластика СПФС снижается на 45-50%, но кристаллы и армирующая ткань выполняют функцию «арматуры» и обеспечивают достаточно высокие прочностные показатели до 200°C.

2. Исследованы зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления. Показано, что наибольшей стойкостью к нагреву, как и в случае с механическими характеристиками

обладает стеклопластик СТ-СН. При этом значения тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления для этого стеклопластика при температурах выше 100°C значительно ниже, чем для промышленного электроизоляционного стеклопластика СТ-ЭТФ.

3. Исследовано влияние состава на высокочастотные свойства эпоксидных стеклопластиков. Показано, что наибольшее влияние на диэлектрическую проницаемость оказывает состав применяемого стекла, при этом различие в значении диэлектрической проницаемости для стеклопластиков на основе кварцевых и кремнеземных волокон незначительно.
4. Исследовано влияние водопоглощения на диэлектрические и механические характеристики стеклопластика СТЭТ-2. Установлены эмпирические коэффициенты для аналитической зависимости прочности от водопоглощения $\sigma_{ост} = 1 - KW$: для стеклопластика СТЭТ-2 $K=0.26$.

Глава 5. Применение разработанных стеклопластиков.

5.1. Антенные обтекатели

Применение антенных обтекателей из эпоксидных стеклопластиков горячего прессования марки СТЭТ-1 и СТЭТ-2, взамен обтекателей из полиэфирных стеклопластиков с обрешиванием, позволяет увеличить ресурс в 3 раза, повысить надежность и дальность действия систем радиосвязи и радиолокации.

Из-за недостаточной надежности обтекатели из полиэфирных стеклопластиков с обрешиванием применялись ограниченно. В ряде случаев для обеспечения функционирования систем радиолокации применялись альтернативные конструктивные решения с использованием дорогих и громоздких шахт из немагнитных титановых сплавов.

Антенные обтекатели из эпоксидного стеклопластика горячего прессования судовых радиолокационных станций (РЛС), рамочных и штыревых антенн, средств радиосвязи (РС) успешно эксплуатируются уже в течение 15-20 лет.



Рисунок 5.1. Антенные обтекатели из материала СТЭТ-2.

В настоящее время, в связи с увеличением тепловыделения аппаратуры, размещенной под обтекателем, требуется использование материалов, работоспособных при температуре до 120°C. Проведенные исследования показали, что в этих случаях необходимо использование материала СТЭТ-2. При данной

температуре материал обладает высокой прочностью и требуемыми диэлектрическими характеристиками для обеспечения работоспособности аппаратуры.

5.2 Элементы подбандажной изоляции лобовой части обмотки ротора генератора

В настоящее время ведутся активные работы по усовершенствованию конструкций асинхронизированных турбогенераторов высокой мощности. В большей мере это относится к турбогенераторам, работающим с частой сменой рабочих режимов и остановками. К подобным генераторам относятся, например, генераторы гидроаккумулирующих электростанций (ГАЭС), используемые для выравнивания суточной неоднородности графика электрической нагрузки.

Производство асинхронизированных турбогенераторов является экспортоориентированной продукцией, крупнейшим производителем турбогенераторов для отечественной энергетики и в другие страны, является ПАО «Силловые машины», завод «Электросила».

Частая смена режимов, остановки и запуски турбогенератора приводят к возникновению высоких механических напряжений в обмотке ротора, связанных с изменением размеров обмоток при изменении температуры. Ситуация усложняется с увеличением размеров катушек, поскольку в этом случае происходит неравномерный нагрев обмотки и тела ротора.

Применяется, как правило, конструкция роторов с жестко фиксированными обмотками катушек в пазах и в лобовой части, однако подобное решение приводит к значительному повышению механических напряжений при смене режимов работы турбогенератора. Воздействие подобных напряжений на обмотку приводит к ее необратимой деформации, сдвигу витков (рис. 5.2) и, как следствие, к преждевременному выходу генератора из строя

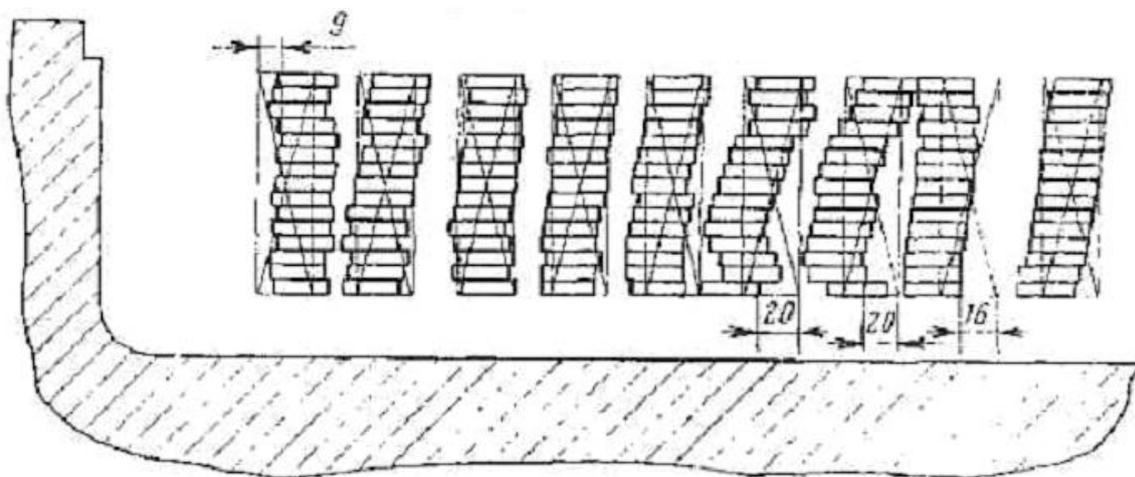


Рисунок 5.2. Продольный разрез лобовой части ротора турбогенератора типа ТВ2-100-2 с деформацией и сдвигом витков обмотки [24].

Одним из вариантов решения данной проблемы, является создание конструкции роторов, допускающих смещение лобовой части обмотки при ее нагреве. При изготовлении подобной конструкции, необходимо обеспечить проскальзывание обмотки относительно подбандажной изоляции и деталей расклиновки лобовой части обмотки ротора. Таким образом, для изготовления электроизоляционных деталей лобовой части обмотки ротора требуется применение материалов, обладающих низким коэффициентом трения по медным сплавам и обладающими высокой теплостойкостью и электроизоляционными характеристиками.

Для проведения стендовых испытаний были изготовлены детали (сектора) подбандажной электроизоляции лобовой части обмотки ротора асинхронизированного турбогенератора ТЗФА-110-2У3, а также детали расклиновки лобовой части обмотки ротора турбогенератора из материалов:

- 1) СТЭТ-2 со скользящим слоем из материала СПФС (рис. 5.3);
- 2) Стекопластик СТЭТ-2 с приплакированным слоем фторопласта Ф-4 (материала СТЭТ-Ф);

Для проведения испытаний были изготовлены образцы-свидетели из представленных выше материалов. Образцы свидетели – в виде пластин размерами 45x30x12 мм.



Рисунок 5.3. Фото сектора подбандажной изоляции со слоем из стеклопластика СПФС.

Испытания деталей электроизоляции лобовой части обмотки ротора турбогенератора показали высокую эффективность их применения, заключающуюся в значительном снижении коэффициентов трения скольжения различных вариантов пар трения при имитации нагрузок, присутствующих в обмотке ротора.

Испытания проводились на ПАО «Силовые машины», завод «Электросила» в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации диэлектрических антифрикционных материалов. Целью испытаний являлось определение коэффициента трения скольжения и страгивания различных вариантов пар трения при имитации нагрузок, присутствующих в обмотке ротора. Образец-свидетель предварительно нагружался боковым давлением сжатия ($P_{сж}$). Удельное давление сжатия $P_{сж}$ для всех экспериментов задавалось одинаковым – 80 МПа. Поверхность образцов стеклопластика с повышенной шероховатостью (после механической обработки) и с низкой шероховатостью, соответствующей поверхности листа стеклотекстолита в состоянии поставки. Размер центрального вкладыша в случае меди – высота 30 мм, ширина 12 мм; в случае стеклотекстолита или стали –

высота 30 мм, ширина 9,8 мм. Поверхность центрального вкладыша – медь, сталь имеют малую шероховатость, стеклотекстолит - поверхность шероховатая (механически обработана).

При испытаниях давление равномерно подавалось на центральный вкладыш, расположенный между двумя образцами с покрытием или без него, предварительно сжатыми необходимым усилием.

Коэффициент трения определялся по формуле:

$$f_{тр} = P_{стр}/2xP_{сж} \quad (5.1)$$

Коэффициент трения при страгивании определялся по величине усилия, определяемого в момент страгивания центрального вкладыша, коэффициент трения скольжения определялся по величине усилия при стабилизации процесса нагружения.

Сводные результаты испытаний различных вариантов пар трения приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Результаты испытаний антифрикционных диэлектриков.

Вариант	Пары трения	Коэффициент трения страгивания	Коэффициент трения скольжения
1	СТЭТ (поверхность механически обработана) -медь	0,176	0,078
2	СТЭТ (поверхность гладкая) - медь	0,067	0,061
3	СТЭТ (поверхность гладкая) - сталь	0,073	0,072
4	СТЭТ (поверхность гладкая) - СТЭТ(поверхность механически обработана)	0,12	0,1-0,069
5	СПФС - медь	0,059	0,052
6	СПФС - СТЭТ (механически обработан)	0,13	0,12-0,14
7	СТЭТ-Ф - медь	0,046	0,025
8	СТЭТ-Ф - сталь	0,052	0,029
9	СТЭТ-Ф – СТЭТ (механически обработанный)	0,063	0,035-0,039

Из приведенных результатов видно, что значение коэффициентов трения страгивания и скольжения материалов СПФС и СТЭТ-МФ в комбинациях с различными материалами, применяющимися в конструкции асинхронизированных турбогенераторов, значительно ниже, чем у классических стеклопластиков.

5.3. Корпуса газоразрядных ламп прожекторов судна.

Стеклопластик СТЭТ-2 применен для изготовления корпусов газоразрядных ламп прожекторов. Корпус выполняет функции держателя и рубашки охлаждения ксеноновых ламп, установленных в нем. Для охлаждения ламп используется высокотекучая кремнийорганическая жидкость. При этом, в процессе работы, корпус может нагреваться до температуры свыше 120°C .

Также необходимым требованием является электрическая прочность материала корпуса не ниже 20кВ/мм , поскольку в процессе зажигания дуги к электродам лампы прикладывается высокое напряжение в несколько киловольт. На рисунке 5.4 представлена 3D- модель корпуса.

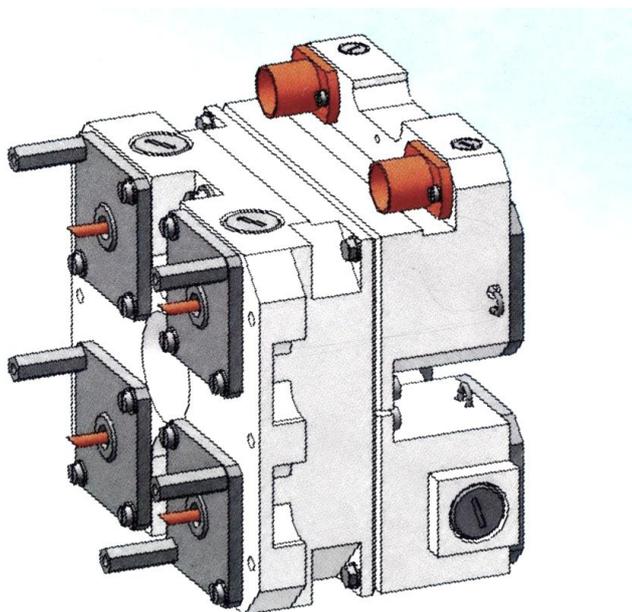


Рисунок 5.4. 3D –модель корпуса газоразрядной лампы.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы деталей (рисунок 5.5). Образцы получены из плит толщиной 50мм механической обработкой на фрезерном станке с ЧПУ. Проведены испытания на герметичность корпусов по ГОСТ24054-80 газовым пузырьковым методом, компрессионным способом с избыточным давлением $0,1\text{МПа}$.



Рисунок 5.5 Деталь корпуса газоразрядного прожектора, изготовленная из стеклопластика СТЭТ-2.

Материал успешно прошел испытания, подготавливается документация для введения его в КД серийных изделий

5.4 Детали электроразъединения корпусных конструкций судов.

Корпус судна является сложной конструкцией, состоящей из множества разнородных материалов. В случае использования для изготовления корпуса сплавов имеющих различный электрохимический потенциал необходимо выполнять их электроразъединение для предотвращения электрохимической коррозии в морской воде. Электроразъединение деталей корпусных элементов выполняется чаще всего по фланцевым соединениям, путем закладки между фланцами корпусных деталей из различных сплавов электроразъединяющей прокладки из диэлектрического материала. При выборе материала следует учитывать изменения диэлектрических характеристик материалов при длительной экспозиции в воде.

В случае ненагруженных деталей для электроразъединения используются различные типы резин и полимерных материалов, например винипласт, капролон. Однако при увеличении нагрузок данные материалы не могут обеспечить достаточную прочность конструкции, а также не позволяют достичь проектного

момента затяжки болтов фланцевых соединений, что связано с низким модулем упругости данных материалов.

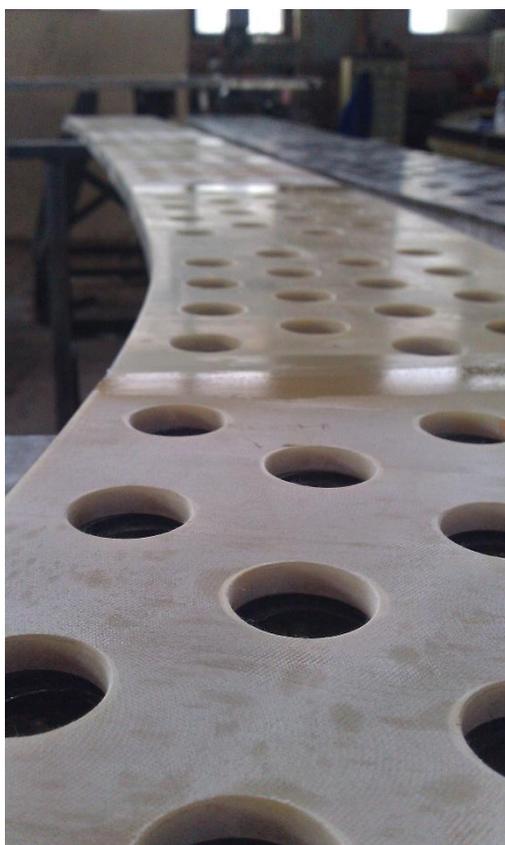
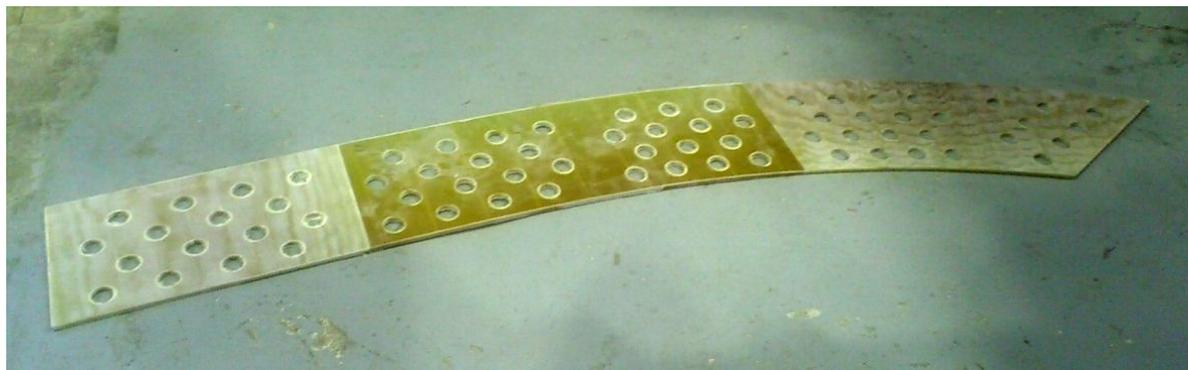


Рисунок 5.6. Электроизолирующие детали фланцевого соединения бульбового обтекателя.

Для решения подобных задач возможно применение материалов СТЭТ-2. Как было показано выше, данный стеклопластик обладает высокими электроизоляционными характеристиками и незначительным их изменением после экспозиции в воде. Высокие физико-механические характеристики материала позволяют использовать его в высоконагруженных корпусных конструкциях, достичь необходимого момента затяжки крепежа фланцевых соединений.

Один из примеров – электроизолирующие детали фланцевого соединения бульбового обтекателя судна (рисунок 5.6). Длина некоторых деталей достигает 4м.

Заключение.

- 1) Решена актуальная научная проблема – созданы и внедрены в судостроение высокопрочные стеклопластики на основе теплостойких и термостойких полимерных связующих.
- 2) Разработана технология изготовления из новых стеклопластиков высоконагруженных изделий судовой электротехники, в том числе:
 - Антенных обтекателей, в том числе крупногабаритных;
 - Деталей электроразъединения бульбовых обтекателей длиной до 4 м;
 - Корпусов штурманских и навигационных приборов.
 - Электрических опорных и палочных изоляторов.
 - Деталей подбандажной изоляции ротора турбогенератора
 - Корпусов газоразрядных ламп судовых световых приборов.
- 3) На основе проведённого анализа современного состояния производства теплостойких полимерных связующих, армирующих материалов и производства стеклопластиков на их основе выбраны оптимальные рецептуры стеклопластиков.
- 4) Проведены лабораторные электрические, физико-механические испытания образцов стеклопластиков в диапазоне температур до +280°C.
- 5) Определены диэлектрические характеристики эпоксидных стеклопластиков СТЭТ-1 и СТЭТ-2 на основе различных стеклянных тканей в диапазоне частот до 10¹⁰Гц.
- 6) Установлено, что на диэлектрические характеристики стеклопластика решающее значение оказывает состав стекла. Наилучшие диэлектрические характеристики стеклопластика обеспечивает стеклоткань на основе кварцевых волокон. Использование кремнезёмных волокон незначительно ухудшает диэлектрические характеристики, однако позволяет значительно снизить стоимость изделий.
- 7) Установлено, что теплостойкость и термостойкость стеклопластиков определяется полимерной матрицей.

- 11) Разработана технология изготовления стеклопластиков на основе теплостойкого термопластичного полифениленсульфидного связующего и изделий на его основе, включающая обработку стеклоткани барьерным разрядом, пропитку из расплава и горячее прессование.
- 12) Изготовлены и внедрены на судах различных проектов: антенные обтекатели, детали электроразъединения бульбовых обтекателей, опорные и палочные изоляторы, корпуса газоразрядных ламп судовых световых приборов из стеклопластика СТЭТ-2
- 13) Изготовлены и прошли стендовые испытания детали подбандажной изоляции ротора турбогенератора из стеклопластика СТЭТ-2 с покрытием из стеклопластика СПФС.
- 14) Организован полный цикл производства изделий из высокопрочных стеклопластиков

Список литературы

1. Trevor F.Starr. Composites: A Profile of the Worldwide Reinforced Plastics Industry, Markets and Suppliers: Market Prospects to 2005/Trevor F.Starr, - Elsevier, 1999 - 280 p.
2. Filament wound structures for amphibian vehicle // Reinforced plastics - 1987. - Vol.31. - N11 - P.305-308
3. Блинников В.И., Ерофеева С.Б. Полимерные композиционные материалы. Обзорная информация. Серия: Химия. -М: ВНИИ ТИ - 1984. - 62 с.
4. Зорин В.П., Лубенская С.А. Переработка пластмасс в США, Обзорная информация. Серия: Химическая промышленность за рубежом. - М.: НИИ ТЭХИМ. - 1983. - Вып.7 (247). -45 с.
5. Ishidice M. Koenig J. Composite interfaces. - Elsevier science publishers. - 1986. - 392p
6. The advance of composites // Plastics technology. - 1986 - Vol.32. - №12. - P.15-17.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы – СПб.: Научные основы и технологии – 2008 – 820 с.
8. Composites materials Boeing aerospace Co // Mater.Eng.-1988, - vol.105. - №3 - P.63.
9. Krishan K. Cha. Composite Materials: Science and Engineering/ Krishan K. Cha, - Springer Science & Business Media, 2013 – 542 p.
10. Krempel S. Prepregs and composites August Co // European plastics news - 1988 - Vol.15 - №6. - P.21-55.
11. Plastics in Europe // Reinforced plastics. - 1987. - Vol.31. - №7. - P.175-180
12. Интернет-сайт компании Porcher Industries: <http://www.porcher-ind.com/>
13. Интернет-сайт компании Gurit Holding AG: <http://www.gurit.com/>
14. Reinforced plastics in shipbuilding // Petrole inf. - №1643 - №5. - P.32-35
15. Интернет-сайт компании Constructions mécaniques de Normandie: <https://cmn-group.com/products-and-services/>
16. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы: справ. / А.В. Анисимов, В.Е. Бахарева, И.В. Блышко и др.; Под ред. И.В. Горынина и А.С. Орыщенко, СПб, НПО «Профессионал», 2012

17. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.- СПб.: Профессия.- 2006. -624 с
18. Kawata K., Akasaka T. Composite materials (mechanics, mechanical properties and fabrication). - Elsevier science publishers B.V. - 1982. - 562 p
19. Sheldon R.P. Composite polymeric materials. - Elsevier science publishers. BV. - 1982. - 208 p.
20. The advance of composites // Plastics technology. - 1986 - Vol.32. - №12. - P.15-17.
21. Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. – М.: Химия. - 1985. - 398с.
22. Kim R.J. The synthesis and properties of tetrafunctional epoxy resins // Journal of Applied Polymer Science - 1985-Vol.30 - №7 - P.2907-2920.
23. Орыщенко А.С., Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Чурикова А.А. Создание высокопрочных водостойких диэлектриков и разработка технологии изготовления изделий радиотехнического назначения и судовой электроизоляции// Вопросы материаловедения – СПб. Изд.-во. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» - 2014 - №3(79), с.97-108.
24. Циркин М.З., Кострицкий С.Н. Стеклопластики в электромашиностроении. – СПб. Энергоатомиздат, 1986, 176 с.
25. Fabrication of composite materials // Modern Plastics International. - 1988. - Vol. 13. - №1 - p.11-14.
26. Weston D. Electromagnetic Compatibility: Principles and Applications, Second Edition, Revised and Expanded// Weston D. - CRC Press – 2001, 864 p.
27. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков/ Гуртовник И.Г., Соколов И.В., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.Г. – М.: Мир- 2002 – 368 с, ил.
28. Стекланные волокна/ Под ред. М.С. Аслановой – М.: Химия – 1979
29. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклнного волокна/ Зак А.Ф.- М.: Ростехиздат – 1962 - 224 с
30. Бахарева В.Е. Изделия электроизоляционного назначения из стеклопластиков и технология их изготовления/ Бахарева В.Е, Конторовская И.А, Петрова Л.В., – ЛДНТП – 1981г. – 28с.

31. Машкович Н.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. / Машкович Н.Д - М.: Советское радио, 1969. 240 с.
32. Химическая обработка поверхности стеклянного волокна: Сборник/ Бадалова Э.И., Бардушкина В.П., Вопцехович Н.Я. и др. Под ред. М.С. Аслановой. М.: Химия, 1966. 112 с.
33. Производство стеклянных волокон и тканей. / М.: Химия, 1973. 311с.
34. Бахарева В.Е., Создание судостроительных полимерных композиционных материалов антифрикционного и полифункционального назначения. Дис. д-ра. техн. наук. ЦНИИ КМ «Прометей», Ленинград-1989г-552с.
35. Стеклопластики / Пер. с англ. Под ред. Ф. Моргана. М.: Иностранная литература, 1961. С. 142-150.
36. Барановский В.В., Дулицкая ГМ. Слоистые пластики электротехнического назначения. М.: Энергия, 1976. 285 с.
37. Киселев Б.А., Грибова А.М.: Никифорова А.В. Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических связующих контактного типа // Материалы антенных обтекателей. ОНТИ ВИАМ, 1985. С. 5 - 25,
38. Цегельская А. Ю., Семенова Г. К., Кузнецов А. А. и др Изучение процесса отверждения бис-циановых эфиров методами ДСК и ИК-спектromетрии // Вопросы материаловедения – СПб.: Изд.-во. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» - 2012 - №4(72), с.185-191.
39. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные терморезистивные связующие для полимерных композиционных материалов//Рос. хим. ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. т.ЛIII. №4. с.87-96.
40. Rong-Hsien Lin, Wei-Hua Lu, Chih-Wei Lin. Polymer. 2004. V. 45. #13. p. 4423-4435.
41. Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Свидченко Е.А. (ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН). Конструкционные термопласты как основа для самосмазывающихся полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения//Вопросы материаловедения. - 2009. №1(57).

42. Барвинский И.А., Барвинская И.Е, Справочник по литьевым термопластичным материалам, <http://barvinsky.ru>.
43. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (Область слабых полей). М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1949 -500с.
44. Бахарева В.Е, Конторовская И.А, Мурович В.Л., Степанова И.И. Влияние структурно-технологических и эксплуатационных факторов на свойства эпоксидных стеклопластиков.// В сб.: Высокопрочные армированные полимерные материалы конструкционного назначения – Л.: ЛДНТП – 1978 – с.73-79.
45. Производство изделий из полимерных материалов. Учеб.пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В.Бурлов, А.Д. Паниматченко.- Спб.: Профессия, 2004.- 464с.
46. Электрические свойства полимеров. Под ред. Б.И. Сажина, Ленинград, «Химия», 1986
47. L.A. Dissado, J.C. Fothergill Electrical Degradation and Breakdown in Polymers, 1992, Peter Peregrinus LTD., 306p.
- 48 Блайт Э.Р., Блур Д., Электрические свойства полимеров – М.: Физматлит – 2008 г. – 376 с.
49. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков и надежность диэлектрических деталей. Энергия. Ленинградское отделение. 1968.
50. Microwave Engineering / David M. Pozar – 2nd ed. – 1997. – p. 162
51. Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Мараховский С.С. и др, Закономерности форсированного тепловлажностного старения намотанных эпоксидных стеклопластиков. // Вопросы оборонной техники. Научно-технический сборник. Серия 15: Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. – 4 (175) – 2014 – с.33-43
52. Бахарева В.Е, Конторовская И.А, Мурович В.Л., Степанова И.И. Влияние структурно-технологических и эксплуатационных факторов на свойства эпоксидных стеклопластиков. // В сб.: Высокопрочные армированные полимерные материалы конструкционного назначения – Л.: ЛДНТП – 1978 – с.73-79.

53. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с
54. Технология полимерных материалов: учеб. пособие/А.Ф.Николаев, В.К.Крыжановский, В.В.Бурлов и др.; Под общ.ред.В.К.Крыжановского. – Спб.: Профессия, 2008. – 544с
55. Макаров В.Г., Антонов А.А., Перлян С.М. Кинетика разрушения армированных пластиков в жидких средах // Пластические массы - 1983. -.№7 - С.24-26
56. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойство). – М.: Наука – 1979 – 248с.
57. Chang T.D., Carr S.H., Britain J.O., Studies of epoxy resin systems. Part II. Effect of crosslinking on physical properties of an epoxy resin.// Polymer engineering and science.- 1982-vol.22-№18-p.1205-1220
58. Температура стеклования и структура густосшитых эпоксиаминных сеток / О.Б. Саламатина, Е.Л. Акопян, Э.Ф. Олейник, Н.С. Ениколопян // В.М.С. Серия А. – 1983. – Т.25 - №1 – с.179-195.
59. Филянов Е.М. Роль структурных факторов в сопротивлении деформированию сетчатых полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1985. –Т.27. - №5. – с. 1000-1007.
60. Gillham J.K. Formation and properties of thermosetting and high Tg. Polymeric materials. // Polymer engineering and science. – 1986. – vol.26 - №20. – P.1429 - 1443.
61. Gillham J.K. Characterization of thermosetting epoxy systems // Journal of Macromolecular Science – 1974. – vol.9 - №2. – P.29-35.
62. Олейник Э.Ф. Структура и свойства густосшитых эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии. Дисс. д-ра хим. наук – М: ИХФ АН СССР – 1980 – 161с.
63. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. – Л.: Наука. – 1987. – 246с.
64. Санжаровский А.Т., Епифанов Т.И. Методы определения внутренних напряжений в полимерных покрытиях // В.М.С. Серия А – 1969 – Т.11 – с. 520-523.
65. Абибов. А.Л., Молодцов Г.А., Метод расчета остаточных напряжений в однонаправленных стеклопластиках. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков./ Под ред. Г.Д. Андреевой – М.: Наука – 1967- с.187-194.

66. Outwater J. Mechanical properties of epoxide plastics// Modern Plastics. – 1956. – vol.33. - №7. – p.835-839.
67. Саргсян А.С., Бахарева В.Е., Новые теплостойкие стеклопластики электроизоляционного назначения// Вопросы материаловедения – СПб.: Изд.-во. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» - 2016 - №1(85), с.92-98.
68. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. // Фурье–КР и Фурье–ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001., 581 с, ISBN 5-9221-0188-9.
69. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. - 2003. - т. 37. - № 1. - с. 22-28.
70. Трофимов Н.Н., Натрусов В.Н., Шацкая Е.А., Смирнов Ю.Н., Баль М.Б., Кузнецов А.А., Гильман А.Б., Драчев А.И. «Влияние обработки стекловолокнистых армирующих материалов в плазме на прочность и водостойкость стеклопластиков на их основе» // Пластические массы. 2005. № 5. С. 13-16.
71. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 471 с.
72. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963, 590 с.
73. Трофимов Н.Н., Натрусов В.Н., Шацкая Е.А., Смирнов Ю.Н., Баль М.Б., Кузнецов А.А., Гильман А.Б., Драчев А.И. «Влияние обработки стекловолокнистых армирующих материалов в плазме на прочность и водостойкость стеклопластиков на их основе» // Пластические массы. 2005. № 5. С. 13-16.
74. Ясуда Н. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988.
75. Крыжановский В.К., Шевчук А.А., Леонтьев В.Н. Расчет производительности процесса получения препрегов принудительной пропиткой тканей расплавами полимеров / Пластические массы, 1990, №9. – С.45-48
76. Иванов Н.С., В.А. Быков, Водопоглощение стеклопластиков. В сб. «Свойства полиэфирных стеклопластиков и методы их контроля», вып. 2, -Л., «Судостроение»-1970

77. Перрен А.А., Седлецкий Р.В., Анализ и экспериментальное обоснование синхронно-волнообразного характера изменения механической прочности и диэлектрических потерь при водопоглощении (водосбросе) в конструкционных полимерных композитах (сферо-, стекло-, углепластиках) // Вопросы материаловедения - СПб.: Изд.-во. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» - №4(84) - 2015- С. 80—90.

Приложения

«УТВЕРЖДАЮ»



Заместитель генерального директора
ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» -
начальник ИПЭК

 Шаратов М.Г.

« » _____ 2016г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Саргсяна Артема Самвеловича

«Высокопрочные стеклопластики на основе теплостойких и термостойких полимерных связующих для изделий судовой электротехники»
на соискание ученой степени кандидата технических наук

В результате исследований, выполненных Саргсяном Артемом Самвеловичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, была разработана технология изготовления теплостойких электроизоляционных стеклопластиков горячего прессования на термопластичном связующем ТИ №114-9-09 «Технологическая инструкция изготовления теплостойких электроизоляционных ПКМ».

Технология изготовления была внедрена на опытно-промышленном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и использована при изготовлении секторов подбандажной изоляции лобовой части обмотки ротора асинхронизированного турбогенератора ТЗФА-110-2У3 для проведения испытаний на ПАО «Силовые машины», завод «Электросила».

Начальник лаборатории 114

 Лишевич И.В.

Заместитель начальника НПК-11
по научной работе и производству

 Савелов А.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

Временный генеральный директор

АО «Опытный завод «Интеграл»

Ю.В. Прищепа

« » 2016г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Саргсяна Артема Самвеловича

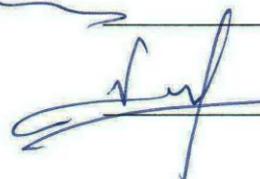
«Высокопрочные стеклопластики на основе терлостойких и термостойких полимерных связующих для изделий судовой электротехники»
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Разработанный стеклопластик горячего прессования СТЭТ-2 исследованный Саргсяном Артемом Самвеловичем в его диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата технических наук был использован для изготовления корпусов газоразрядных ламп. Изготовленные из стеклопластика СТЭТ-2 узлы прошли в составе изделия необходимую проверку на устойчивость к климатическим и механическим воздействиям и используются в серийном производстве корабельных световых приборов.

Начальник отдела РРЭС

ведущий инженер, к.ф.-м.н


 _____ Б.А. Егги


 _____ С.А. Ваганов