

На правах рукопису

М И Т Н И К
Микола Мирославович

**РОЗРОБКА ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНОГО
ТА ТЕПЛОФІЗИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
ДЛЯ ВУЗЛІВ АНТЕННОЇ ТЕХНІКИ**

05.02.01 - Матеріалознавство в машинобудуванні

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Л ь в і в - 1 9 9 5

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Тернопільському
інституті ім. Івана Пулюя

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00761255 (Q)

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Стухляк Петро Данилович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Братичак Михайло Миколайович

кандидат технічних наук, старший
науковий співробітник
Зінь Іван Миколайович

Провідна організація: Інститут технічної теплофізики
НАН України, м. Київ

Захист відбудеться "18" вересня 1995 р.
о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 04.01.03 при Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка
НАН України (290601, Львів, МСП, вул. Наукова, 5).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Фізико-меха-
нічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (290601,
м. Львів, МСП, вул. Наукова, 5)

Автореферат розіслано "15" вересня 1995 р.
ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, доктор технічних
наук, професор

Никсифортин Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Важливим напрямом підвищення надійності машин, приладів і зокрема вузлів електротехнічних конструкцій, які працюють в умовах несприятливого зовнішнього середовища є застосування нових композитних матеріалів на основі полімерів, що характеризуються високими і стабільними експлуатаційними властивостями. В цьому напрямі перспективним є використання матеріалів на основі епоксидних смол. Не дивлячись на широке розповсюдження епоксидних композитних матеріалів, рівень їх розробок ще не задовільняє ряду вимог промисловості. Порівняно низька електрична міцність і теплопровідність ненаповненого в'язучого, зміна властивостей під впливом зовнішнього середовища обмежують їх використання у вузлах електротехнічних конструкцій. Оскільки робота в умовах підвищеної вологості, перепаду температур, сонячної радіації та інших факторів є найбільш характерна для електротехнічних конструкцій параболічних антен, створення нових епоксидних композитів з високими і стабільними електротехнічними характеристиками є актуальною задачею сучасного матеріалознавства. Одним із ефективних шляхів вирішення цієї проблеми є науково-обґрунтований вибір структурно-активних модифікаторів і наповнювачів, які забезпечують необхідний комплекс експлуатаційних властивостей при мінімальних залишкових напруженнях.

Мета роботи. Створення на основі систем "епоксидне в'язуче - дисперсні наповнювачі" композитних матеріалів з керованими електро- та теплофізичними характеристиками, призначених для використання в системах обігріву довговимірних поверхонь складного профілю, зокрема параболічних антен.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

1. Дослідити особливості формування структури епоксидних композитів при введенні наповнювачів з різною поверхневою активністю до матеріалу в'язучого з ціллю направленою регулювання електро- та теплофізичних властивостей композитів.
2. Встановити вплив структурних змін в матеріалі при введенні наповнювачів на електро- та теплофізичні властивості композиту.
3. Визначити шляхи підвищення експлуатаційних властивостей тер-

морекреактивного в'язучого і композитів на його основі.

4. Розробити нові композиційні матеріали електротехнічного та теплофізичного призначення з покращеними експлуатаційними характеристиками і на їх основі сконструювати покриття для обігріву антен великого діаметру. Здійснити дослідно-промислові випробування розроблених матеріалів і покриттів.

Наукова новизна. На основі результатів досліджень фізичної, фізико-хімічної та хемосорбційної взаємодії між наповнювачем і в'язучим встановлено механізми і закономірності підвищення електротехнічних та теплофізичних властивостей композитів, які містять аеросил, γ -амінопропілаеросил, Sr_2O_3 , Al_2O_3 , за рахунок утворення на межі поділу зон з новими властивостями. Показано, що цілеспрямовано змінюючи параметри структури системи за рахунок природи і концентрації наповнювачів, технологічних і температурно-часових режимів обробки, можна покращити діелектричні (у 3-6 рази), електротехнічні (у 2-3 рази) та теплофізичні (у 2-4 рази) характеристики композитів. Показано, що розроблені композити стійкі до впливу атмосферного середовища і γ -випромінювання. Встановлено, що обробка наповнювача ацетоном, підвищує електричну міцність композиту в 2-2,5 рази за рахунок модифікування його поверхні і інтенсифікації процесів структурування. Сконструйовані нові композитні матеріали і покриття з підвищеними експлуатаційними властивостями (а. с., №1795588). Запропоновано метод вивчення структури і прогнозування електротехнічних властивостей композиційних матеріалів за допомогою ударного лазерного впливу.

Практична цінність роботи. Розроблені методологічні підходи для створення композитних матеріалів електро- та теплофізичного призначення на основі епоксидної матриці і дисперсних наповнювачів. На основі результатів виконаних досліджень розроблені матеріали з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Сконструйовані багат шарові полімерні покриття, які призначені для формування на поверхнях складного профілю низькотемпературних електрорезистивних поверхнево-розподілених нагрівних елементів. На основі проведених досліджень дані рекомендації щодо оптимізації умов експлуатації розроблених матеріалів і покриттів. Матеріали та вироби на їх основі пройшли дослідно-промислові випробування і впроваджені на підприємствах України.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Експериментально встановлені закономірності і ефекти зміни електро- та теплофізичних властивостей, що визначаються властивостями структури, сформованої внаслідок процесів хімічної, фізичної та хемосорбційної взаємодії на межі поділу "наповнювач - в'яжуче".
2. Методи підвищення електро- та теплофізичних властивостей композиційних матеріалів, шляхом направленою регулювання структури композитів за рахунок введення дисперсій оксидів різної природи.
3. Композиційні матеріали і покриття з підвищеними електроізоляційними властивостями (а.с., №1795588) призначені для роботи в несприятливих кліматичних умовах.
4. Комплекс методик вивчення структурних властивостей та механізму їх впливу на електро- та теплофізичні характеристики епоксидних композитів.

Особистий внесок автора становить: повністю самостійне виконання електротехнічних, теплофізичних, п'єзоелектричних, ЕПР-спектроскопічних досліджень; обробка, аналіз та узагальнення результатів досліджень, розробка композиційних матеріалів та покриттів; активна участь в проведенні ІЧ-спектроскопічних та ДТА досліджень. Достовірність отриманих експериментальних даних підтверджується комплексними дослідженнями з використанням сучасних методів і обладнання, та практичним застосуванням.

Публікації та апробація роботи. По результатах виконаних досліджень опубліковано 19 наукових робіт, отримано 1 авторське свідоцтво на винахід. Основні результати досліджень і досвід їх застосування викладені і обговорені на 3 всесоюзних, 6 республіканських науково-практичних семінарах, конференціях і симпозиумах та 4 конференціях молодих вчених.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, основних висновків і додатку, викладена на 203 стор. машинописного тексту, включаючи 66 ілюстрацій, 8 таблиць і перелік літератури із 135 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета і основні положення, ановані результати роботи.

Перший розділ присвячений огляду літературних джерел і обґрунтуванню напрямку досліджень. Систематизовані дані про вплив структури і ступеня зшивання на процеси теплопереносу та електричні властивості сіткового полімеру. Проаналізовано досвід застосування композитних матеріалів і покриттів на основі реактопластів у вузлах електротехнічного та теплофізичного призначення. Показаний вплив наповнювачів на електричні параметри та теплопровідність епоксидних композитів, визначені основні задачі досліджень.

Другий розділ містить опис методик експериментальних досліджень. Як базове в'яжуче вибрана епоксидно-діанова смола ЕД-20 (ДЕСТ ІО587-76) і отверджувач поліетиленполіамін (ПЕПА, ТУ 6-05-24І-202-78). Як наповнювачі використані дисперсії Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) з розміром зерна 30 і 100 мкм, Cr_2O_3 (ДЕСТ 29І2-79) дисперсністю до 30 мкм, аеросил марки А-І75 і γ -амінопропілаеросил з дисперсністю до 5 мкм, сплав ПТ-НА-ОІ (ТУ 48-І2-06-І56-82) дисперсністю до 63 мкм.

Тангенс кута діелектричних втрат ($tg \delta$) зразків досліджували на частотах 0,1, 1, 10 кГц (ДЕСТ 6433.4-7І). Для випробувань на електричну міцність використовували зразки у вигляді плівок товщиною 0,1±0,01 мм. Ці ж зразки використовували для дослідження п'єзоелектричної сталості (q) при лазерній ударній дії та $tg \delta$. Електричну міцність ($U_{пр}$) зразків досліджували при змінній напрузі (ДЕСТ 6433.3-7І). Зразки отримували методом вільної заливки, сформованими у вигляді плівок, та газотермічним напиленням (порошки епоксидних емалей марок УІ-3ІІБ, ЕП-9І, ЕП-І34, ЕП-І85, ЕП-І77). З метою вивчення впливу режимів і умов експлуатації на зміну $U_{пр}$, композити піддавали старінню в умовах кліматичної дії, а також γ -випромінювання у воді. Поглинута доза опромінення складала 30 МРад. Покриття отримані газотермічним напиленням піддавали старінню в умовах підвищеної вологості протягом 24 годин.

Теплопровідність композитів (λ) визначали за допомогою вимірювача теплопровідності ИТ- λ -400 (ТУ25-ІІ.І487-79). Зразки отримували вільною заливкою в пресформи. Твердіння зразків проводили при температурі 293-298К протягом 48 годин, з подальшою термообробкою на протязі 2 годин при температурі 393 К.

Дослідження структурних параметрів композитів здійснювали методами ДТА (дериватограф Q-І500), електронного парамагнітного резо-

нансу (РЗ-1306) та ІЧ-спектроскопії (UR-20).

Структурні зміни в матеріалі також оцінювали по значенню величини q . Її визначали із електричного сигналу, що виникає при дії лазерного ударного опромінення на зразок. Ударний вплив на зразки проводили на модернізованій лазерній установці на базі оптичного квантового генератора ГОС-1001. П'єзоелектричний сигнал, що виникає в результаті ударної дії реєстрували за допомогою емнісного датчика, увімкненого в коло запам'ятовуючого осцилографа С8-13.

Обробку результатів експериментальних досліджень, проводили в використанні методів математичної статистики.

У третьому розділі приведені результати досліджень впливу фізико-хімічної взаємодії, що відбувається на межі поділу фаз "в'яжуче - наповнювач" на електротехнічні характеристики епоксидних композитів. Зміни електротехнічних параметрів досягали шляхом керування властивостями структури перехідних шарів при введенні наповнювачів з різною поверхневою активністю відносно матриці.

Встановлено, що для епоксидних електроізоляційних матеріалів на основі компонентів з рівними електрофізичними властивостями спостерігається немонотонна залежність електротехнічних характеристик від концентрації наповнювачів у матриці.

Досліджені залежності $\tan \delta$ композитів на основі епоксидного в'язучого, наповненого аеросилом та γ -амінопропілаеросилом, Al_2O_3 дисперсністю 30 і 100 мкм та Cr_2O_3 від температури і частоти електричного поля. Показано, що характер залежностей пов'язаний з просторовою будовою полімеру, властивостями матриці та наповнювача, а також надмолекулярною структурою і властивостями матеріалу утвореного на межі поділу "наповнювач - в'яжуче".

Встановлено, що із збільшенням вмісту наповнювача рухливість парамагнітного зонда введеного у в'яжуче знижується до 2 раз, тобто знижується степінь рухливості макромолекул за рахунок утворення фізичної та фізико-хімічної взаємодії між матрицею та активними центрами на поверхні наповнювача. Показано, що введення неактивних до епоксидної матриці Al_2O_3 з дисперсністю 30 і 100 мкм знижує $\tan \delta$ порівняно з ненаповненим в'язучим при підвищених температурах. Такий характер залежності $\tan \delta$ спостерігається до критичної межі наповнення, яка для Al_2O_3 дисперсністю 30 мкм становить 30 мас. ч., а дисперсністю 100 мкм - 60 мас. ч. Встановлено,

що використання дрібнодисперсного наповнювача посилює міжфазну взаємодію, сприяючи зниженню $\text{tg}\delta$ на низьких частотах (0,1, 1 кГц).

Наповнення епоксидного в'язучого активними до матриці аеросилом і γ -амінопропілаеросилом сприяє зниженню $\text{tg}\delta$ порівняно з ненаповненим в'язучим при температурах 293-393К на всіх частотах і при всіх ступенях наповнення. Встановлено, що зниження $\text{tg}\delta$ зумовлене обмеженням дипольно-сегментальної та дипольно-групової рухливості. Це підтверджується даними ІЧ-спектроскопії, де спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання, які відповідають коливанням С-С зв'язку в епоксидному циклі і деформаційним коливанням групи $-\text{CH}_2-\text{OH}$. Використання γ -амінопропілаеросилу посилює цей процес. Така взаємодія наповнювача і матриці призводить до того, що при температурах в області температури склування відсутній головний максимум $\text{tg}\delta$ для композитів із вмістом аеросилу до 4 мас. ч., а для матеріалів на основі γ -амінопропілаеросилу цей максимум взагалі не спостерігається.

Введення у епоксидне в'язуче Sr_2O_3 , який вдатний утворювати з ним фізичні вузли підвищує $\text{tg}\delta$ на всіх частотах і при всіх ступенях наповнення порівняно з ненаповненим матеріалом. Разом з тим, при введенні Sr_2O_3 в кількості 10 мас. ч. $\text{tg}\delta$ практично не змінюється і при температурах 313-380К він нижчий ніж в ненаповненому в'язучому. Методом ЕПР-спектроскопії встановлено, що така залежність $\text{tg}\delta$ викликана збільшенням степені фізичного зшивання, яке супроводжується зростанням кількості фізичних вузлів в одиниці об'єму матеріалу. Такий матеріал не схильний до теплового пробов і може використовуватись як ізолятор при підвищених температурах.

Виникнення фізичної і фізико-хімічної взаємодії, а також висіркова адсорбція компонентів в'язучого на твердій поверхні наповнювача, призводять до утворення перехідних зон між наповнювачем і в'язучим, які мають покращені електротехнічні властивості. Це спричинює екстремальний характер зміни $U_{\text{пр}}$ композитів від вмісту наповнювача і його активності стосовно матриці. Конкуруючий внесок вказаних процесів призводить до утворення максимумів $U_{\text{пр}}$ для композитів на основі Sr_2O_3 при концентраціях 10 і 30 мас. ч.

Введення наповнювачів, яким властива фізико-хімічна взаємодія з матрицею призводить до збільшення $U_{\text{пр}}$ композиту при їх вмісті до 3 мас. ч. Для матеріалів на основі аеросилу і γ -амінопропіла-

росилу спостерігаються два максимуми $U_{\text{пр}}$ при 1 і 3 мас. ч. Максимальна $U_{\text{пр}}$ матеріалу, що містить аеросил, знаходиться при концентраціях 3 мас. ч., а із введенням в матрицю γ -амінопропілаеросилу - при 1 мас. ч. і становлять відповідно 62 і 55 кВ/мм. Електрична міцність не вакуумованих композитів аеросилу і γ -амінопропілаеросилу знижується. Наявність повітряних включень нівелює ефекти описаних механізмів підвищення $U_{\text{пр}}$. Причому для γ -амінопропілаеросилу це зниження більш суттєве, що пояснюється інтенсивнішою адсорбцією повітря його модифікованою поверхнею. Вакумування композиту перед отвердненням призводить до підвищення $U_{\text{пр}}$, особливо для матеріалів, наповнених γ -амінопропілаеросилом (рис.1). Необхідно відмітити, що в цьому випадку, при концентрації наповнювача більше

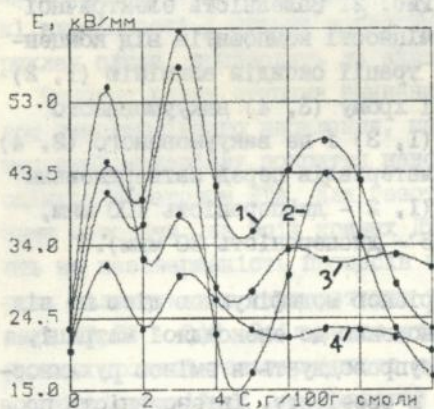


Рис. 1. Залежність електричної міцності композитів від концентрації аеросилу (1, 2) і γ -амінопропілаеросилу (3, 4) вакуумованого (1, 3) і не вакуумованого (2, 4) перед затвердненням матеріалів.

3 мас.ч., переважає ефект зниження $U_{\text{пр}}$, пов'язаний з наявністю газових включень, видалення яких з модифікованої поверхні γ -амінопропілаеросилу ускладнено навіть при вакумуванні. Це підтверджується дослідженнями оптичної мікроскопії. Видалення газових включень з поверхні таких наповнювачів досягали їх обробкою ацетоном, що розчиняє адсорбований газ. У цьому випадку спостерігається підвищення $U_{\text{пр}}$ композитів у 2-2,5 рази при всіх степенях наповнення.

Таким чином, при концентраціях до 3 мас. ч. досліджені аеросили виступають як модифікатори, що змінюють структуру в'язучого і сприяють підвищенню $U_{\text{пр}}$ композиту. Використання методу ЕПР-спектроскопії показало кореляцію між кількістю парамагнітних центрів і $U_{\text{пр}}$ від концентрації вказаних наповнювачів в матеріалі. Цей взаємозв'язок дозволяє прогнозувати електричну міцність композитів.

Електрична міцність композитів на основі використаних наповнювачів залежить від їх активності до полімерної матриці. Вплив дисперсності на електротехнічні характеристики оцінювали для матеріалів на основі Al_2O_3 . Встановлено, що зміна дисперсності Al_2O_3 з 100 до 30 мкм (рис 2), майже не впливає на характер кривих і призводить до зміщення координат екстремумів по концентраційній осі.

Вплив структурних змін на електротехнічні властивості композитів також оцінювали по зміні п'єзоелектричної сталості, вважаючи, що збільшення ступеня зшивання матеріалу підвищує його електричну міцність. Макромолекула епоксидної матриці являє собою диполь. Лазерна ударна дія на зразок призводить до переорієнтації диполів і виникненню п'єзоелектричного сигналу. Введення наповнювачів з

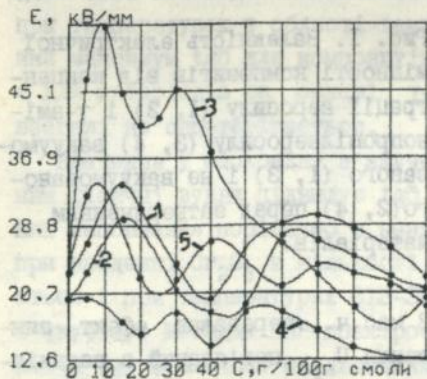


Рис. 2. Залежність електричної міцності композитів від концентрації оксидів алюмінію (1, 2) і хрому (3, 4) вакуумованого (1, 3) і не вакуумованого (2, 4) матеріалів перед затвердненням (1, 2 - дисперсність 100 мкм, 3 - дисперсність 30 мкм).

рівною модифікуючою дією по відношенню до епоксидної матриці, супроводжується зміною рухливості макромолекул і ступенем прояву п'єзоефекту. Інтенсивність прояву п'єзоефекту в композиті оцінювали по величині q . Вона є комплексним фактором і враховує зміну конформаційного набору макромолекул. Встановлено, що залежності $U_{пр}$ і q від вмісту наповнювача в матриці корелюють між собою.

Таким чином, збільшення $U_{пр}$ досягали шляхом введення наповнювача в полімерну матрицю в концентраціях, які забезпечують мінімальну кількість парамагнітних центрів і мінімальну величину q . Встановлено, що найбільші значення $U_{пр}$ спостерігаються при тих же концентраційних координатах, що і мінімуми на кривих залежностей кількості парамагнітних центрів і q . Зменшення q із збільшенням кількості ударів вказує на здатність структурування матеріалу в'язучого.

Встановлено ефект структурування в'язучого композиту під дією електричного поля нижчого за пробивне. Витримка зразків під напругою $0,6U_{пр}$ призводить до підвищення її межі, що покращує експлуатаційні властивості матеріалу. Якщо розглянути механізм зміни електричної міцності композиту пов'язаний із структуруючим впливом наповнювачів справедливий, то введення невеликої кількості навіть електропровідного наповнювача, але в високій модифікуючій дії відносно епоксидного в'язучого, приведе до підвищення $U_{пр}$ епоксидної матриці. Досліджено, що введення порошку NiAl марки ПТ-НА-01 (ТУ 48-12-06-156-82), в концентраціях до 10 мас.ч., призводить до підвищення $U_{пр}$ епоксидного композиту в 2,5-3 рази порівняно з ненаповненою епоксидною матрицею. Слід відмітити, що введення дисперсних матеріалів, що мають високі електроізоляційні властивості і низьку модифікуючу дію відносно матриці, наприклад слюди, призводить до зниження $U_{пр}$ полімерної матриці.

Вивчено вплив ступеня зшивання матеріалів, що наносились методом газотермічного напилення, на їх електричну міцність. Ступінь зшивання матеріалу покриття нанесеного газотермічним напиленням оцінювали методом ДТА. Для газотермічних покриттів, нанесених різними методами, на всіх кривих ДТА спостерігаються піки, що вказують на незавершеність процесів твердіння. Ступінь зшивання покриттів залежить від температурно-часових режимів нанесення і становить 12,6% - 84%. Збільшення ступеня отвердіння епоксидних покриттів в процесі газотермічного напилення корелює з підвищенням їх електроізоляційних властивостей (табл. I). Встановлено зниження (в 1,1-5,5 рази) $U_{пр}$ плазмонапиленого полімерного покриття під дією підвищеної вологості. Це пов'язано з незавершеністю процесів полімеризації і дефектами структури в об'ємі полімера, що сприяє виникненню пор. Термообробка емалей при температурі 453К протягом 2 годин, після дії підвищеної вологості, знижує дефектність структури і підвищує $U_{пр}$.

Газотермічне напилення є перспективною технологією отримання матеріалів і покриттів на основі епоксидних в'язучих із спеціальними електротехнічними властивостями. Електрична міцність таких матеріалів залежить від ступеня зшивання полімерної матриці.

Встановлено, що $U_{пр}$ композитів на основі ЕД-20, які піддавались впливу навколишнього середовища (атмосферні опади, перепад темпе-

ратур і т. інш.) і випробуваних через 380 діб, практично не змінюється і лежить в межах похибки експерименту. Досліджена елек-

Таблиця І.

Електрична міцність (кВ/мм) епоксидних композитів отриманих газотермічним напильненням і вільною заливкою

| Газотермічне напильнення | | Вільна заливка | |
|--------------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| Композит | Електрична міцність після формування | Композит * | Електрична міцність після формування |
| П-ЭП-91 | 50,2 | ЭД-20+15 Al ₂ O ₃ | 33,9 |
| П-ЭП-134 | 42,6 | ЭД-20+10 Cr ₂ O ₃ | 53,1 |
| П-ЭП-185 | 30,0 | ЭД-20 + I А | 60,0 |
| П-ЭП-177 | 64,7 | ЭД-20 + 3 А _М | 62,5 |

Прим. *Вміст наповнювача вказаний в мас.ч. на 100 мас.ч. в'язучого.

трична міцність матеріалів, наповнених Al₂O₃ і підданих старінню під дією γ-випромінювання в середовищі води. Встановлено що U_{пр} композитів знижується на 15-25%. Значення U_{пр} опроміненого матеріалу корелює із значеннями U_{пр} не опроміненого. Тобто характер механізмів, що сприяють підвищенню електричної міцності відносно полімерної матриці не змінюється при опроміненні. Це дозволить забезпечити стабільну роботу матеріалу в реальних експлуатаційних умовах протягом тривалого часу.

Виявлено, що наявність в об'ємі композиту незначної кількості епоксидних груп, що не прореагували, перешкоджає міграції електричних зарядів в об'ємі композиту. В цьому випадку епоксидні групи, які не прореагували а також фізичні вузли, що руйнуються під дією електричного поля, виконують роль "вловлювачів" носіїв зарядів. Це сприяє уповільненню процесів електростаріння матеріалу і також підвищує U_{пр}.

Максимальну електричну міцність мають композити, степінь наповнення яких на 100 мас. ч. в'язучого відповідає: 15 мас.ч. оксиду алюмінію; 5, 10, 30 мас. оксиду хрому; I, 3 мас.ч. аеросилу і γ-амінопропілаеросилу. Вказані матеріали характеризуються висо-

кими значеннями $U_{\text{пр}}$ (35 - 62 кВ/мм), технологічністю при переробці і формуванні із них виробів. Слід відмітити, що обробка наповнювача ацетоном підвищує $U_{\text{пр}}$ в 2-2,5 рази.

Четвертий розділ містить результати досліджень впливу оксидомістких наповнювачів з рівною активністю по відношенню до епоксидної матриці на кінетику зміни теплопровідності сформованих на їх основі композитів.

Показано, що введення наповнювачів, яким властива хімічна і хемосорбційна взаємодія з епоксидною матрицею призводить до збільшення λ при малих степенях наповнення (композити на основі аеросилу і γ -амінопропілаеросилу відповідно I і 3 мас.ч.). Це пов'язано з хімічною взаємодією на межі поділу фаз, що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу (поява смуги поглинання, яка характерна для поліорганосилаксанів). Така взаємодія між наповнювачем і в'язучим значно знижує дефектність граничних шарів і зменшує тепловий опір межі поділу фаз. Встановлено, що додаткова активація поверхні наповнювача супроводжується збільшенням λ композиту. На прикладі γ -амінопропілаеросилу показано, що посилення міжфазної взаємодії на межі поділу "матриця-наповнювач" супроводжується підвищенням λ композиту.

Із збільшенням вмісту аеросилу (більше 3 мас. ч.) спостерігається зниження λ матеріалу, головним чином, через різке зростання протяжності межі поділу і послаблення фізичної взаємодії між наповнювачем і в'язучим, що, в свою чергу, збільшує дефектність граничного шару. Разом з тим, збільшення хімічної активності наповнювача стабілізує значення λ матеріалу при більшому вмісті γ -амінопропілаеросилу в композиті порівняно з менш активним, стосовно матриці, аеросилом. Введення неактивних наповнювачів у в'язуче (оксидів алюмінію дисперсність 30 і 100 мкм) збільшує λ композиту, головним чином, завдяки впливу теплопровідності самого наповнювача на теплопровідність матеріалу в цілому. В таких композитах відсутній хімічний зв'язок між матрицею і наповнювачем, а фізичний слабо виражений. При цьому введення наповнювача з меншою дисперсністю супроводжується збільшенням λ матеріалу. Це пов'язано із зростанням протяжності межі поділу фаз і утворенням кращого питомого механічного контакту поверхні наповнювача з матрицею. Встановлено, що із ростом температури цей контакт порушується і суп-

роводжується різким зменшенням λ композиту. Порушення фізико-механічної взаємодії на межі поділу фаз пов'язане з великою різницею в коефіцієнтах температурного розширення матриці і наповнювача. Це сприяє зростанню розтягуючих напружень і, як наслідок, збільшенню теплового опору на межі поділу, що призводить до зменшення теплопровідності матеріалу і її циклічної зміни.

Введення в матрицю наповнювачів що здатні створювати фізичні вузли призводить до немонотонної зміни теплопровідності композиту від температури. Для композиту, наповненого Cr_2O_3 характерний прояв механізмів, властивих як хімічно активним наповнювачам - γ -амінопропілаеросилу і аеросилу, так і неактивним - Al_2O_3 . Для цього типу наповнювачів значення λ визначається конкуруючим внеском описаних механізмів її зміни. Утворення фізичних вузлів між матрицею і активними центрами на поверхні частинок наповнювача призводить до збільшення λ композиту при низьких температурах (173 - 248K) через зміцнення зв'язків на межі поділу фаз. При 248-273K, 298-328K - теплопровідність знижується через зростання дефектності граничного шару і збільшення термічного опору із зростанням температури. В той же час збільшення вмісту наповнювача збільшує λ матриці в основному за рахунок теплопровідності наповнювача. Слід відзначити, що циклічність в зміні теплопровідності із зміною температури для композиту, наповненого Cr_2O_3 менш виражена порівняно із композитом, що містить Al_2O_3 .

Таким чином, кінетика процесів теплопереносу в гетерогенній системі композиту залежить від виду і ступеню взаємодії компонентів на межі поділу "наповнювач-в'язуче".

П'ятий розділ присвячений розробці, на базі виконаних досліджень, конструкції покриттів із створених матеріалів і дослідженню їх експлуатаційних характеристик. Запропоновані композитні матеріали електротехнічного призначення. Розроблене багат шарове покриття електротехнічного та теплофізичного призначення в низьких внутрішніх напруженнях. Застосування розробленого покриття і способу його отримання дозволяє створювати ефективні поверхнево-розподілені нагрівні елементи що здатні працювати при температурах 223-323K в умовах інтенсивних атмосферних опадів і можуть бути використані в різних пристроях і вузлах. Покриття формується шляхом почергового нанесення на металічну підкладку адгезійного

шару на основі епоксидної композиції і ізоляційних робочих шарів в наступним пресування і твердінням. Зниження внутрішніх напружень у виробі при формуванні покриття і його експлуатації при нестационарному термічному впливові досягали нанесенням компенсаційного шару.

Випробування покриття отриманого даним способом і сформованого на секторах оболонки веркальної системи параболічної антени діаметром 12 м, показали його ефективність при температурі оточуючого середовища 223К і товщині льоду 20-30 мм на поверхні відбиття. Повне розмерзання поверхні обігріву досягається через 18 - 20 хвилин після початку обігріву, що становить 60-70% від часу обумовленого технічним завданням.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено методологічні підходи для створення композиційних матеріалів електро- та теплофізичного призначення на основі епоксидної матриці і дисперсних наповнювачів.

2. На основі дослідження фізичної, фізико-хімічної та хемосорбційної взаємодії між наповнювачем і в'язучим встановлено покращення діелектричних (3-6 рази) та електротехнічних (2-3 рази) властивостей. При цьому максимальні значення електричної міцності ($U_{пр}$) наповнених епоксидних матеріалів спостерігаються при вмісті аеросилу 3 мас. ч. на 100 мас.ч. в'язучого ($U_{пр}=62,5$ кВ/мм), γ -амінопропілаеросилу 1 мас. ч. ($U_{пр}=55$ кВ/мм), оксиду алюмінію - 5, 15 мас.ч. ($U_{пр}=33,9 - 34,7$ кВ/мм), оксиду хрому - 10 мас.ч. ($U_{пр}=53$ кВ/мм). Для розроблених композитів характерні стабільні значення $U_{пр}$ в умовах кліматичного впливу протягом 380 діб і зниження на 15-25% після γ -опромінювання (доза 30 МРад) в водному середовищі.

3. Встановлено, що попередня обробка поверхні наповнювача ацетоном, підвищує електричну міцність композиту в 2-2,5 рази, а дія електричного поля величиною $0,6U_{пр}$ підвищує напругу пробов внаслідок додаткового інтенсифікування процесу структурування.

4. Показано, що введення аеросилу та γ -амінопропілаеросилу, збільшує теплопровідність композиту (в 2-3 рази) за рахунок фізико-хімічної взаємодії між наповнювачем і в'язучим. Введення Al_2O_3 , Cr_2O_3 підвищує його теплопровідність (в 3-4 рази) в основ-

ному за рахунок зростання ступеня фізичної взаємодії.

5. Розроблений метод дослідження структури композиційних матеріалів за допомогою ударного впливу лазерного опромінення. При цьому встановлено кореляцію між напруженою пробєю і величиною п'єзоелектричної постійної, що дозволяє прогнозувати електротехнічні характеристики епоксидних композитів.

6. На основі отриманих результатів розроблені нові композиційні матеріали з підвищеними електроізоляційними властивостями які можуть працювати в несприятливих кліматичних умовах (а.с., №1795588).

7. Розроблено і впроваджено конструкцію багат шарового полімерного покриття з низькими внутрішніми напруженнями, для системи обігріву параболічних антен великого діаметра, з економічним ефектом 1,5 млн. крб. в цінах 1993 року.

Основний зміст дисертації викладений в 20 роботах основними з яких є:

1. А. с. 1795588 СССР, МКИ В 05 D 3/10; 7/14, 009 D163/02. Способ получения покрытия /Стухляк П.Д., Шкодзинский О.К., Коржик В.Н., Мытник Н.М. - Заявлено 19.03.1990.

2. Электроизоляционные свойства композиционных материалов и покрытий на основе эпоксидных связующих и проблемы их создания / П.Д.Стухляк, Н.М.Мытник, О.К.Шкодзинский, В.Н.Коржик, Ю.С.Борисов, Н.С.Свиридова. - Киев, 1995, - 40 с. - (Препр. / НАН Украины. Ин-т электросварки им. Е.О.Патона; ИЭС-95-2).

3. Металлополимерные газотермические покрытия: получение и свойства. /Ю.С.Борисов, Н.С. Свиридова, А.З. Скороход, В.Н. Коржик, П.Д.Стухляк, А.П.Мурашов, Н.М.Мытник. - Киев, 1995, - 46 с. - (Препр. / НАН Украины. Ин-т электросварки им. Е.О.Патона; ИЭС-95-1).

4. Мытник Н.М. Пьезоэффект в эпоксидных оксидосодержащих композитах // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. XX юбилейной науч.-техн. конф.-школы. - Гомель. - 1991. - С. 48-49.

5 Стухляк П.Д., Мытник Н.М. Особенности создания композиционных полимерных материалов электротехнического назначения // Применение композиционных материалов в народном хозяйстве: Тез.

докл. научн.-техн. конф. Солигорск, 1992. - С. 7-8.

6. Стухляк П.Д., Мытник Н.М., Ярема И.Т. Методы регулирования тепло-, электротехнических свойств и формирование покрытий из эпоксидных композитов // Конструирование и производство изделий из полимерных и металлических композиционных материалов (Евпатория, 1993): Тев. докл. конф., Киев, 1993. - С. 62-63.

АННОТАЦІЯ

Мытник Н.М. Разработка эпоксидных композиционных материалов электротехнического и теплофизического назначения для узлов антенной техники.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности - 05.02.01 - материаловедение в машиностроении (рукопись).

Физико-механический ин-т НАН Украины, Львов 1995.

Исследовано влияние физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз на электро- и теплофизические характеристики композитов, при введении в эпоксидную матрицу дисперсных наполнителей с различной активностью.

Установлено повышение электро- и теплофизических характеристик в 2-6 раз при оптимальном содержании в полимерной матрице аэросила, γ -аминопропилаэросила, Cr_2O_3 и Al_2O_3 . Разработаны композиты устойчивые к климатическим воздействиям и γ -облучению. Сконструированы материалы и покрытия для систем обогрева параболических антенн. Предложена методика прогнозирования электротехнических свойств при помощи лазерного ударного воздействия.

ABSTRACT

Mytnyk M.M. The working out of epoxy composite materials of electrical and thermofisical purpose for aerial technique nodes.

Thesis for A Candidate's Degree (Engineering) in Specialities 05.02.01 - materials science in mechanical engineering (manuscript).

Phisiko-Mechanical Institute of the National Academy of Science of Ukraine, Lviv, 1995.

ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України

The influence of physical and chemical interaction on the boundary of a phase division for electric and thermophysical characteristics of composites at the injection of dispersion fillers with a different activity in the epoxy matrix is investigated.

The raising in 2-6 times of electrical and thermophysical characteristics in the optimum content of aerosil, gamma-aminopropyl-aerosil, Cr_2O_3 and Al_2O_3 in polymer matrix is determined.

Composites resistant to climatic influence and gamma-ray-radiation are worked out. Materials and coating for heating systems of paraboloids are created. The prediction method of electrotechnical properties using laser impact influence is proposed.

Ключові слова:

епоксидні композити, фізико-хімічна взаємодія, електрична міцність, діелектричні втрати, теплопровідність, межа поділу фаз, покриття, наповнювач.



ЗАТВЕРДЖЕНО

НА УВАЖУ

Підписано до друку 01.08.95. Формат 60*84/16.
Обсяг I друк. арк. Зам. 87. Тир. 100. Безплатно.
Видавн. компл. ТПІ ім. Івана Пулюя, 282001,
Тернопіль, Руська 56

444076

AB 33.063