

УДК 667.64:678.026

А. В. Букетов<sup>1</sup>, В. О. Скирденко<sup>1</sup>, Д. В. Румянцев<sup>2</sup><sup>1</sup>Херсонська державна морська академія<sup>2</sup>Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАПОВНЮВАЧІВ НА ІНДЕКС ТРЕКІНГОСТІЙКОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ВИСОКОЧАСТОТНИМ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ІМПУЛЬСНИМ ПОЛЕМ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Аналіз проведених досліджень епоксикомпозитних матеріалів, наповнених феро-, пара- та діамантними частками, дозволяє стверджувати, що індекс трекінгостійкості композитів майже не залежить від дисперсності введених у зв'язувач добавок. Доведено, що ферромагнітні наповнювачі (залізний сурик та сталь 45) сприяють зниженню індексу трекінгостійкості епоксикомпозитів, як діелектриків. Встановлено, що обробка високочастотним електромагнітним імпульсним полем (при частоті –  $f = 2,25$  МГц і напруженості –  $H = 1265$  А/м) епоксидних композицій і незалежно наповнювачів приводить до зниження індексу трекінгостійкості матеріалів на 5...10 %. Обґрунтовано, що для використання епоксидних матеріалів як діелектриків у вигляді захисних покриттів чи заливних композицій доцільно використовувати композит з частками карбідної шихти (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомери ЕД-20). Такий матеріал має індекс трекінгостійкості –  $U = 313$  В.

**Ключові слова:** епоксидний композит, ферромагнітні наповнювачі, діелектрики, індекс трекінгостійкості, група трекінгостійкості.

Рис. 4. Табл. 1. Літ. 4.

А. В. Букетов, В. О. Скирденко, Д. В. Румянцев

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИНДЕКС ТРЕКИНГОСТОЙКОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ПОЛЕМ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Анализ проведенных исследований эпоксикомпозитных материалов, наполненных ферро-, пара- и диамагнитными частицами, позволяет утверждать, что индекс трекингостойкости композитов почти не зависит от дисперсности введенных в связующее добавок. Доказано, что ферромагнитные наполнители (железный сурик и сталь 45) способствуют снижению индекса трекингостойкости эпоксикомпозитов в виде диэлектриков. Установлено, что обработка высокочастотным электромагнитным импульсным полем (при частоте –  $f = 2,25$  МГц и напряженности –  $H = 1265$  А/м) эпоксидных композиций и независимо наполнителей приводит к снижению индекса трекингостойкости материалов на 5...10 %. Обосновано, что для использования эпоксидных материалов как диэлектриков в виде защитных покрытий или заливных композиций целесообразно использовать композит с частицами карбидной шихты (50 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидного олигомера ЭД-20). Такой материал обладает индексом трекингостойкости –  $U = 313$  В.

**Ключевые слова:** эпоксидный композит, ферромагнитные наполнители, диэлектрики, индекс трекингостойкости, группа трекингостойкости.

A. V. Buketov, V. O. Skirdenko, D. V. Romyantsev

### STUDY OF FILLERS ON MODIFIED TRACKING INDEX OF HIGH FREQUENCY ELECTROMAGNETIC PULSED FIELD EPOXY COMPOSITES

Analysis of the studies epoxy composites materials filled with ferromagnetic, paramagnetic and diamagnetic particles, suggests that the tracking index composites is almost independent of the introduction in the dispersion of additives.

Proved that ferromagnetic fillers (red iron oxide and steel 45) help to reduce tracking index epoxy composites as dielectrics. It was established that the treatment high-frequency pulsed electromagnetic field (a frequency –  $f = 2,25$  MHz and a tension –  $H = 1265$  A/m) and independently of epoxy compositions results in a reduction of tracking index CTI materials by 5...10 %.

It is proved that for epoxy insulators as a protective coating or flood compositions appropriate to use composite carbide particles with charge (50 parts by weight per 100 parts by weight of epoxy oligomer ED-20). This material has a tracking index –  $U = 313$  V.

**Keywords:** epoxy composite, ferromagnetic fillers, insulators, tracking index, CTI Group.

**Постановка проблеми.** Епоксидні смоли на сьогодні є широко поширеними завдяки своїй універсальності. Їх в основному використовують у вигляді зв'язувачів при виробництві різноманітних за своїми функціональними властивостями композитних матеріалів (КМ). Епоксикомпозити за фізико-механічними, теплофізичними і електричними (діелектричними) параметрами забезпечують високі показники надійності при експлуатації технологічного обладнання за знакозмінних навантажень в умовах впливу агресивних середовищ [1, 2].

Відомо [2], що епоксидна смола є кисневмісним олігомером, який характеризується комплексом переваг, порівняно з іншими видами полімерів. Це, зокрема: висока корозійна тривкість до кислот, солей та лужних середовищ, підвищена адгезійна міцність до субстратів

різної фізичної природи (метали та сплави, деревина, кераміка, деякі види пластичних мас). Виходячи з цього, епоксидні олігомери добре взаємодіють з наповнювачами різної фізичної природи (як дисперсними, так і армуючими) при зшиванні композицій. У результаті формують композити з підвищеними експлуатаційними характеристиками, у тому числі і електроізоляційними, які широко застосовують в електротехніці, радіотехніці та приладобудуванні.

У процесі хімічних реакцій між епоксидною смолою і твердником під час зшивання не відбувається виділення води або будь-яких летких речовин. Останнє важливо при застосуванні епоксикомпозитів для ізоляційних робіт під час зрощування, приєднання проводів та кабелів високої напруги, що прокладають в земляних та водних середовищах.

Слід також зазначити, що окремо, як матеріали, епоксидні смоли не використовують. В результаті полімеризації, після введення в епоксидний олігомер твердника, зв'язувач переходить з рідкої у гелеподібну, а надалі у тверду фазу. До змішування з твердником епоксидний олігомер доцільно модифікувати енергетичним полями (у тому числі і високочастотним електромагнітним імпульсним полем (ВЕІП)) або – вводити наповнювачів різної дисперсності та фізичної природи. Доведено [2], що це забезпечує поліпшення адгезійних та когезійних властивостей КМ. Водночас актуальним на сьогодні є вирішення питань підвищення показників електрофізичних характеристик КМ на основі епоксидних смол, які використовують у вигляді наливної та плівкової ізоляції електровимірювальних трансформаторів, електричних машин та для заливки електричних приладів і пристроїв. При цьому при оцінюванні електрофізичних властивостей КМ важливими є такі параметри: трекінгостійкість полімерного діелектрика, напруга пробою, електропровідність, дугостійкість і тангенс кута діелектричних втрат. Серед наведених вище властивостей однією з найважливіших є трекінгостійкість матеріалів, яку досліджували у даній роботі.

**Мета роботи** – встановити вплив високочастотного електромагнітного імпульсного поля на трекінгостійкість епоксидної матриці і епоксикомпозитів, що містять наповнювачі різної фізичної природи та дисперсності.

**Матеріали та методика дослідження.** При формуванні КМ в якості епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Твердник вводили у епоксидний олігомер при співвідношенні – ЕД-20 : ПЕПА – 10 : 1.

Як наповнювач використовували такі матеріали: Сталь 45 (ГОСТ 1050-88), пермалой 45Н (ГОСТ 10994-74) та вугільний шлак (ВШ), що є продуктом згорання кам'яного вугілля з наступним його подрібненням механічним способом. Дисперсність порошоків становила –  $d = 63 \dots 120$  мкм. Вміст часток у епоксидних композиціях становив – 50 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20.

Крім того, у роботі використовували порошки з розміром  $d = 10 \dots 20$  мкм: колоїдна сірка (КС) (ГОСТ 127.5-93), залізний сурик, що складається з суміші мікроелементів і оксиду заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (ГОСТ 8135-74) та карбідна шихта (КбШ), яка є побічним продуктом при виробництві ацетилену.

Високочастотну електромагнітну імпульсну обробку феромагнітних наповнювачів (Сталь 45 та ЗС) проводили на розробленій установці, схему якої описано у праці [3]. Параметри обробки ВЕІП: напруженість поля –  $H = 1265$  А/м, частота –  $f = 2,25$  МГц, тривалість обробки  $\tau = 900$  с.

Епоксидні композити формували за такою технологією: попереднє дозування епоксидної діанової смоли ЕД-20 і наповнювача та подальше введення його в епоксидний зв'язувач; гідродинамічне суміщення олігомеру ЕД-20 і дисперсних часток; введення твердника ПЕПА і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 300 \pm 10$  с. Надалі затверджували КМ за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримання впродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1$  год при температурі  $T = 293 \pm 2$  К, нагрівання зі швидкістю  $v = 0,05$  К/с до температури  $T = 393 \pm 2$  К, витримання КМ впродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05$  год, з подальшим охолодженням разом з термошафою, до температури  $T = 293 \pm 2$  К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж часу  $\tau = 24$  год на повітрі при температурі  $T = 293 \pm 2$  К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

Трекінгостійкість КМ визначали згідно з ГОСТ 27473-87. Порівняльний індекс трекінгостійкості (ПІТ) КМ визначали згідно з ГОСТ 27473-87 [4]. При проведенні експериментальних досліджень з використанням однофакторного плану попередньо визначали

мінімальну кількість дубльованих дослідів, яка склала три зразки для одного досліду. Зразки КМ формували у вигляді пластин прямокутної форми з розмірами:  $l \times b \times h = 50 \times 60 \times 7$  мм.

Випробовували зразки на автоматизованій установці (рис. 1-3), яка призначена для дослідження діелектричних матеріалів на трекінгостійкість. Під час досліджень на установці задають необхідну випробувальну напругу і струм, що забезпечує автоматичну подачу заданої кількості крапель через встановлені інтервали часу.

При дослідженні використовували метод краплепадіння, при якому на поверхню зразка поміщають два електроди у вигляді заточених вольфрамових стрижнів. Заточені кінці електродів притискають до поверхні випробовуваних зразків і розташовують на відстані  $l = 4$  мм один від одного. На електроди подають змінну напругу (до  $U = 1$  кВ). У простір між електродами крапельним методом подають водний розчин (0,1 %) хлориду амонію ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) у вигляді крапель з інтервалом часу  $\Delta t = 30$  с. Надалі визначають кількість крапель до утворення струмопровідного сліду (треку), при якому реле максимального струму (0,2 А) установки відключає напругу. Якщо трек не утворюється після падіння  $N = 50$  крапель, тоді напругу підвищують (зазвичай на  $\Delta U = 10$  В). За показник трекінгостійкості приймають напругу на електродах, при якій утворення струмопровідного треку відбувається після падіння  $N = 50$  крапель. Для цього проводять випробування при різній нарузі і знаходять число крапель  $N$  у кожному випадку. Надалі будують графічну залежність  $U - N$  і на основі її аналізу знаходять напругу трекінгостійкості ( $U, \text{В}$ ).



Рис. 1. Загальний вигляд автоматизованої установки для випробувань діелектричних матеріалів на трекінгостійкість: 1 – блок живлення та автоматичних вимірювань; 2 – камера для встановлення зразків; 3 – дистанційний блок керування установкою

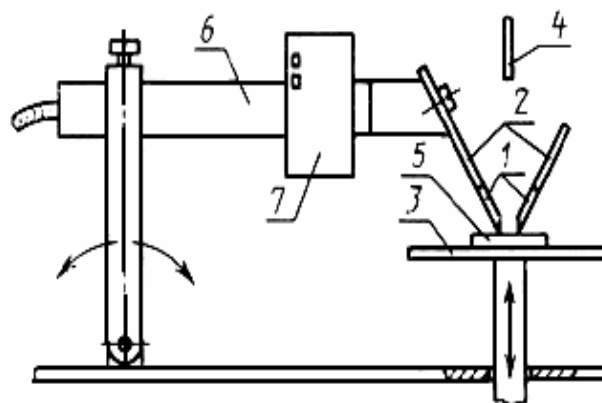


Рис. 2. Схема вимірювального пристрою установки: 1 – вольфрамовий електрод; 2 – мідний подовжувач; 3 – опора; 4 – крапельниця; 5 – зразок; 6 – ізоляційна трубка; 7 – вантаж

**Результати досліджень та їх обговорення.** Відомо [5], що витримування діелектриків під високою напругою в умовах вологої атмосфери приводить до появи на їхній поверхні часткових електричних розрядів. Ці розряди спричиняють підвищену поверхневу провідність у місцях забруднень. При розряді на поверхні діелектрика водяна плівка випаровується, відбувається розрив електропровідного шару з утворенням поверхневого іскрового розряду. У цьому випадку візуально можна спостерігати іскрові розряди на поверхні ізолятора, у нашому випадку – це

епоксидні КМ, причому розряди переміщуються до одного з електродів. У результаті таких розрядів на поверхні матеріалу можуть утворитися струмопровідні шляхи (треки). Останні призводять до повного або часткового руйнування покриття з полімерного матеріалу, який виконує функцію ізоляції провідників в електричних приладах чи устаткуванні іншого роду.

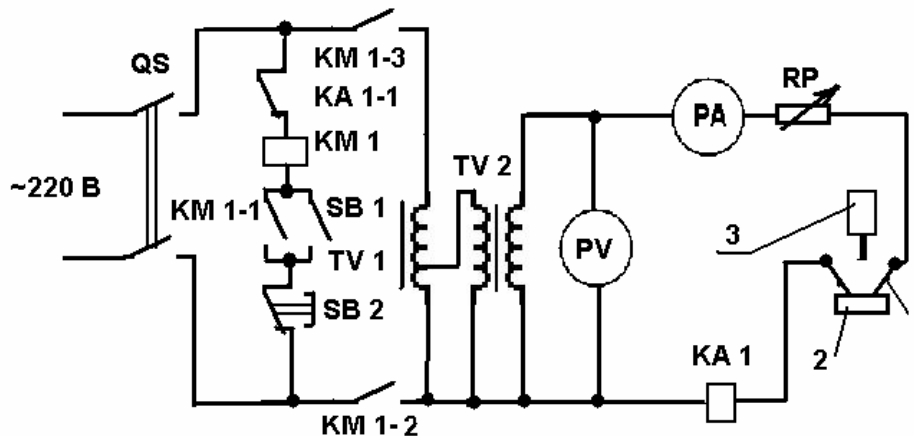


Рис. 3. Принципова електрична схема установки: OS – вимикач; КМ – контактор; КА – реле максимального струму; PV – цифровий вольтметр; PA – цифровий амперметр; RP – обмежувальний реостат; TV2 – трансформатор; SB1, SB2 – вимикачі; 1 – електроди; 2 – зразок для випробувань; 3 – пристрій для подачі крапель

Оскільки це явище досить поширене, то для його дослідження розроблені спеціальні методи й установки. Вони дозволяють оцінювати стійкість матеріалів до трекінгу, яку, у свою чергу, характеризують порівняльним індексом трекінгу.

Результати дослідження трекінгостійкості вихідних та модифікованих ВЕП епоксидних КМ наведено у табл. 1. Для порівняння досліджували трекінгостійкість поширених ізоляційних матеріалів: поліетилен (ГОСТ 16338-85) та ПВХ-С-7459-М (ГОСТ 14332-78).

Таблиця 1. Індекс і група трекінгостійкості розроблених та відомих матеріалів

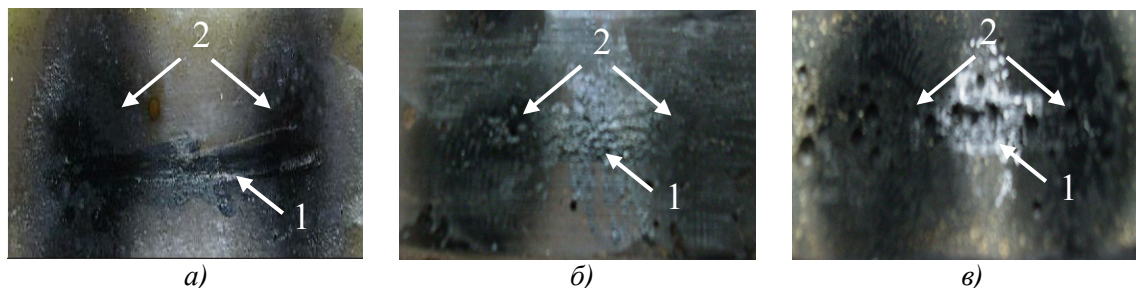
Матеріал наповнювача ( $q = 50$ мас.ч.)	Дисперсність наповнювача, $d$ , мкм	Обробка композиції ВЕП	Індекс трекінгостійкості, $U$ , В	Група трекінгостійкості
Матриця	–	–	300	3,а
Матриця	–	+	284	3,а
ЗС	10...20	–	214	3,а
ЗС	10...20	+	192	3,а
КбШ	10...20	–	313	3,а
КС	10...20	–	115	3,б
ВШ	63...120	–	308	3,а
Сталь 45	63...120	–	140	3,б
Сталь 45	63...120	+	129	3,б
Пермалой 45Н	63...120	–	136	3,б
Поліетилен	–	–	125	3,б
ПВХ-С-7459-М	–	–	100	3,б

Примітка. Група трекінгостійкості ізоляційного матеріалу з глибиною ерозії до 2,0 мм та з порівняльним індексом трекінгостійкості [4, 5]: 3,а)  $U = 175...400$  В; 3,б)  $U = 100...175$  В.

Експериментально встановлено (табл. 1), що індекс трекінгостійкості вихідної епоксидної матриці становить  $U = 300$  В. Аналіз поверхні зразка з епоксидної матриці після дослідження дозволяє констатувати про утворення на поверхні матеріалу треку з ерозією до 1 мм (рис. 4). Доведено, що індекс трекінгостійкості епоксидної матриці у 2,4 рази є більшим від аналогічного показника для поліетилену і у 3,0 рази вищим, порівняно з індексом трекінгостійкості ПВХ-С-7459-М. Крім того, слід зазначити, що після модифікації епоксидного олігомеру ВЕП формується

матеріал з індексом трекінгостійкості  $U = 284$  В. Тобто, магнітна обробка спричиняє погіршення трекінгостійкості епоксидної матриці. Такий ефект, на наш погляд, можна пояснити наступним.

Вплив електромагнітного поля на макромолекули епоксидного олігомеру можна пояснити з точки зору взаємодії електрично-заряджених мікрочасток (сегментів, бокових груп) олігомеру у процесі електризації. Доведено [2], що в результаті фізичного впливу електричної складової електромагнітного поля відбувається зарядження олігомерних мікрочасток (у вигляді диполів), а у процесі нанесення зв'язувача на поверхню основи формується електричний шар заряджених молекул або сегментів ланцюгів олігомеру.



**Рис. 4. Видя зразків КМ після випробування на трекінгостійкість ( $\times 10$ ):**  
**а) епоксидна матриця (утворення треку з ерозією до 1 мм); б) КМ з частками ЗС**  
**( $q = 50$  мас.ч.) (утворення провідної доріжки без ерозії); в) КМ з частками КС ( $q = 50$  мас.ч.)**  
**(утворення треку із займанням матеріалу); 1 – місце утворення трекінгової доріжки; 2 –**  
**місце встановлення електродів**

Основна характеристика шару – інтегральний заряд, величина якого, в основному, визначає властивості поверхневого шару і, відповідно, когезійну міцність (або трекінгостійкість) системи. Незважаючи на складність фізико-хімічних процесів при структуроутворенні гетерогенних систем на молекулярному і надмолекулярному рівні, можна стверджувати про існування подвійного електричного шару [2]. Формування такого шару пояснюється вибірковою адсорбцією йонів одного знаку на межі поділу фаз «адгезив – субстрат». У такому випадку електричні сили зумовлюють контактну різницю потенціалів, що призводить до їхньої електризації. Припускали, що такий механізм формування подвійного шару характерний як для системи «метал – метал», так і для системи «метал – діелектрик» [6]. Припущення частково підтверджені результатами дослідження когезійної міцності модифікованих ВЕП і необроблених КМ. Доведено, що у результаті обробки композицій ВЕП зростає адгезійна і когезійна міцність покриттів [3]. Виходячи з цього можна констатувати, що в результаті ВЕП спостерігали поліпшення когезійних властивостей епоксидної матриці, однак трекінгостійкість таких матеріалів зменшується. Таке погіршення діелектричних властивостей, у першу чергу, зумовлено електризацією матеріалів та їх інгредієнтів в результаті електромагнітної обробки.

Крім того, експериментально доведено (табл. 1), що введення наповнювачів у епоксидний зв'язувач за вмісту  $q = 50$  мас.ч. майже в усіх випадках призводить до зниження індексу трекінгостійкості матеріалів незалежно від дисперсності часток. Показано, що введення наповнювачів, окрім часток ВШ і КБШ, зумовлює зменшення індексу трекінгостійкості з  $U = 300$  В (для епоксидної матриці) до  $U = 115 \dots 214$  В. Це, на наш погляд, зумовлено наступними причинами.

Відомо [2, 6], що дисперсні частки феромагнітної природи, на відміну від діаманетиків, мають некомпенсований магнітний момент значної величини (для парамагнетиків величина моменту є незначною). При накладанні зовнішнього поля абсолютна величина моменту зростає, а напрям змінюється у напрямку напруженості магнітного поля – частка намагнічується. Припускали, що навколо феромагнітних часток наповнювачів при накладанні зовнішнього поля формуються поверхневі шари диполів макромолекул у напрямку магнітного поля. Це додатково підтверджує висловлене вище припущення про існування подвійного електричного шару, що зумовлює погіршення трекінгостійкості матеріалів після магнітної обробки.

При цьому електризація макромолекул відбувається також у присутності діаманетиків та парамагнітних часток. У процесі зшивання дані процеси інтенсифікуються, що й сприяє погіршенню трекінгостійкості таких КМ, порівняно з матрицею. Підтвердженням наведеним вище положенням є результати аналізу поверхні матеріалів після досліджень. Встановлено утворення

різних слідів ерозії на поверхні зразків, залежно від хімічного складу добавок. Зокрема, показано, що введення часток ЗС зумовлює формування матеріалу, на поверхні якого після досліджень утворюється провідний трек без ерозії (рис. 4,б). Водночас при випробуваннях матеріалів з частками КС спостерігали утворення треку із займанням зразка (рис. 4, в).

Навпаки, доведено, що найвищими значеннями індексу трекінгостійкості, порівняно з іншими досліджуваними КМ і відомими ізоляційними матеріалами (поліетилен та ПВХ-С-7459-М), відзначаються композити з частками карбідної шихти та добавками вугільного шлаку. Такі матеріали мають порівняльний індекс трекінгостійкості  $U = 313$  В та  $U = 308$  В відповідно, відносяться до групи трекінгостійкості 3,а і у 2,5...3,1 рази перевищують показники індексу трекінгостійкості поліетилену та ПВХ-С-7459-М. Дані композити рекомендовано для використання у вигляді ізоляційних матеріалів електротехнічної промисловості.

**Висновки.** Наведені у роботі результати експериментальних досліджень дозволяють констатувати наступне.

1. Досліджено властивості діелектриків на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 та наповнювачів різної фізичної природи і встановлено, що порівняльний індекс трекінгостійкості матеріалів майже не залежить від розміру дисперсних добавок.

2. Експериментально встановлено, що індекс трекінгостійкості вихідної епоксидної матриці становить  $U = 300$  В. Доведено, що індекс трекінгостійкості епоксидної матриці у 2,4 рази є більшим від аналогічного показника для поліетилену і у 3,0 рази вищим, порівняно з індексом трекінгостійкості ПВХ-С-7459-М.

3. Досліджено вплив височастотного імпульсного електромагнітного поля на діелектричні властивості матриці та композитів з феромагнітними частками і встановлено, що енергетична обробка призводить до зменшення індексу трекінгостійкості матеріалів на 5...10 %. Погіршення діелектричних властивостей зумовлено електризацією матеріалів та їх інгредієнтів в результаті електромагнітної обробки.

4. У результаті проведених досліджень встановлено, що найвищими значеннями індексу трекінгостійкості, порівняно з іншими досліджуваними і відомими ізоляційними матеріалами (поліетилен та ПВХ-С-7459-М), відзначаються композити з частками карбідної шихти та добавками вугільного шлаку (50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомеру марки ЕД-20). Такі матеріали мають порівняльний індекс трекінгостійкості  $U = 313$  В та  $U = 308$  В відповідно, відносяться до групи трекінгостійкості 3,а і у 2,5...3,1 рази перевищують показники індексу трекінгостійкості поліетилену та ПВХ-С-7459-М. Дані композити рекомендовано для використання у вигляді ізоляційних матеріалів електротехнічної промисловості.

1. Марущак П. О., Панин С. В., Студент А. З., Овечкин Б. Б. Масштабные уровни деформации и разрушения теплостойких сталей / Отв. ред. Пичугин В. Ф. – Томск: Изд-во национального исследовательского Томского политехнического университета, 2013. – 236 с.
2. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов, І. Г. Добротвор. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
3. Букетов А. В., Скирденко В. О. Установка для высокочастотного електромагнітного опромінювання // Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування (СЕУТТОО-2012)», – 10-12 жовтня. Херсон: ХДМА, 2012. – С. 226-227.
4. Материалы электроизоляционные твердые. Метод определения сравнительного и контрольного индексов трекинговости в влажной среде: ГОСТ 27473-87. – [Дата введения 01.01.89]. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 6 с.
5. Электрооборудование взрывозащищенное, часть 15 – Защита вида п: ГОСТ Р 51330.14-99. – [Дата введения 01.01.2001]. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 51 с.
6. Букетов А. В. Вплив магнітної природи наповнювачів на реологічні властивості полімеркомпозиційних корозійностійких покриттів / А.В.Букетов // Машинознавство. –1999. №4. – С. 61-62.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2014.