

# ВЛИЯНИЕ МОНОГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННОГО ЭПОКСИДНО-ФЕРРИТОВОГО КОМПАУНДА

*С. Н. Шацких, О. Л. Лазарева, Е. И. Попова*

ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова», Москва

При производстве изделий из высоконаполненных компаундов актуальными являются задачи:

- равномерное распределение наполнителя в полимерном связующем,
- снижение вязкости исходной композиции.

Примером такого изделия является магнитный кольцевой сердечник сложного профиля для блока высоковольтного трансформатора (см. рис. 1).



Рис. 1. Блок высоковольтного трансформатора с сердечником

Высокая напряженность электрического поля блока высоковольтного трансформатора в зоне установки сердечника предъявляет высокие требования к качеству компаунда, из которого он изготовлен. Необходимо обеспечить равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице и отсутствие газовых включений в объеме отвержденного компаунда.

Данный сердечник вытачивается из полой цилиндрической заготовки, полученной по технологии ротационного формования из эпоксидно-ферритового компаунда. Компонентный состав компаунда приведен в табл. 1. Основой компаунда является высоковязкая смесь эпоксидной смолы и ферритового порошка в соотношении 1:5, отверждаемая полиамин непосредственно в установке ротационного формования при высокой температуре за короткий промежуток времени.

Таблица 1

Состав стандартного компаунда

Компонент	Кол-во, м.ч.	Функциональность
Эпоксидная смола	100	Полимерное связующее
Полиамин	20	Отвердитель
Олигоэфиракрилат	20	Разбавитель-пластификатор
Феррит	500	Наполнитель

Для снижения вязкости и увеличения пластичности полимерного связующего в составе нормативного компаунда присутствует пластификатор олигоэфиракрилат, химически не связанный с эпоксидной матрицей. Данный пластификатор обладает довольно высокой собственной вязкостью ~200 сПз при 20 С, что не обеспечивает его высокую эффективность как разбавителя вязкой эпоксидной смолы. Степень снижения вязкости эпоксидной смолы при этом не всегда бывает достаточной для полного смачивания поверхности частиц наполнителя, особенно если он представлен большим количеством мелкой фракции, что приводит к неравномерному распределению наполнителя в полимерном связующем. При ротационном формовании высокая вязкость смеси не обеспечивает ее высокую растекаемость, что в свою очередь не способствует формированию более однородной структуры компаунда.

Задача данной работы заключалась в создании более технологичного компаунда:

- с низкой вязкостью полимерного связующего,
- хорошей вмешиваемостью наполнителя,
- в отвержденном состоянии обладающего большей стабильностью (особенно при повышенной температуре) за счет химической связи между всеми компонентами полимерного связующего. При этом важным условием является сохранение приемлемой пластичности компаунда, т.к. после отверждения он подвергается токарной обработке и термоциклированию.

В настоящее время промышленностью производятся химически связываемые с эпоксидной матрицей реакционноспособные модификаторы, которые существенно снижают вязкость наполненных композиций и увеличивают смачиваемость наполнителя [1, 2]. Благодаря этим свойствам данные продукты получили название активных разбавителей. На рынке присутствует большое количество активных разбавителей, представляющих собой различные классы химических соединений и, соответственно, придающих эпоксидным компаундам различный комплекс эксплуатационных и технологических свойств.

Исходя из поставленных целей, был выбран класс моноглицидиловых эфиров, как сильно снижающих вязкость системы (за счет линейной структуры и относительно короткой длины молекул обладают очень низкой собственной вязкостью <5 сПз), а также способных обеспечить пластичность отвержденного компаунда (за счет наличия в структуре простой эфирной связи и только одной эпоксидной группы).

В работе использовались моноглицидиловые эфиры производства отечественной компании «Макромер». Для испытания в составе компаунда были выбраны моноглицидиловые эфиры с одной (Лапроксид № 1) и двумя (Лапроксид № 2) эфирными связями (см. рис. 2).

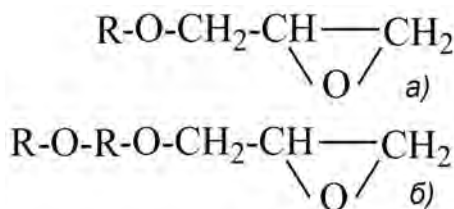


Рис. 2. Структурная формула моноглицидиловых эфиров марки Лапроксид: а – Лапроксид № 1; б – Лапроксид № 2

При оценке технологической эффективности применения активного разбавителя в составе компаунда за функцию отклика принималась динамическая вязкость полимерного связующего без наполнителя и отвердителя при температурах переработки компаунда 25 и 60 °С.

За функцию отклика для высоконаполненного компаунда принималось значение растекаемости материала без отвердителя при температуре 20 °С.

Количественно данный параметр оценивался по методике, аналогичной применяемой для наполненных композитов [3]. Результаты измерения вязкости полимерного связующего и растекаемости наполненного компаунда представлены в табл. 2.

Вязкость композиций с Лапроксидами существенно ниже стандартного состава. Наибольшее снижение (при 60 °С) наблюдается в случае применения Лапроксида № 1 в количестве 20 м.ч. (снижение в 2,5 раза), для Лапроксида № 2 – в 1,5 раза. При снижении температу-

ры до 25 °С различия в значениях вязкости со стандартным составом существенно возрастают (снижение в 6,5 раз для Лапроксида № 1, в 3 раза для Лапроксида № 2). Растекаемость наполненного компаунда относительно стандартного состава максимально увеличивается ~ на 20 % для Лапроксида № 1. Для Лапроксида № 2 рост составил ~15 %.

На следующем этапе работ следовало проконтролировать отверждение исследуемых композиций с Лапроксидами. Известно [4], что наполнитель может оказывать влияние на процесс отверждения полимерного связующего, ускоряя или замедляя его, исследование проводили на составах с наполнителем и без. Поскольку в структуре Лапроксидов присутствуют эпоксидные группы, общее количество отвердителя необходимо увеличить пропорционально эпоксидному числу конкретного разбавителя с учетом его количества.

Как правило, необходимое количество аминного отвердителя устанавливается расчетным путем, исходя из стехиометрического соотношения аминных водородов и эпоксидных групп [5], хотя некоторые авторы считают, что это не всегда является оптимальным [6].

В данной работе дополнительное количество отвердителя, необходимого для взаимодействия с эпоксидными группами в активных разбавителях, рассчитывалось исходя из того, что для нормативного компаунда (см. табл. 1) установлено соотношение в системе эпоксидная смола:отвердитель (100 м.ч.:20 м.ч.). Данное соотношение пересчитывалось исходя из эпоксидного числа конкретного разбавителя, как отмечено выше. Общее количество необходимого отвердителя считалось как сумма количества отвердителя необходимого для отверждения эпоксидной смолы и активного разбавителя (см. табл. 3).

Таблица 2

Вязкость и растекаемость компаунда

Тип разбавителя	Кол-во, м. ч.	Вязкость полимерного связующего, сПз		Растекаемость наполненного компаунда, мм
		60 °С	25 °С	20 °С
Лапроксид № 1	20	38 ± 2	463 ± 20	23,2 ± 0,05
	10	73 ± 5	1485 ± 87	21,2 ± 0,05
Лапроксид № 2	20	46 ± 3	1010 ± 82	22,4 ± 0,05
	10	87 ± 6	1627 ± 93	20,3 ± 0,05
Олигоэфиракрилат	20	126 ± 9	3084 ± 154	19,0 ± 0,05

Таблица 3

Количество отвердителя для компаунда

Компоненты, м. ч.	Номер образца				
	Стандарт	1	2	3	4
Эпоксидная смола	100				
Лапроксид №1	–	10	–	20	–
Лапроксид №2	–	–	10	–	20
Олигоэфиракрилат	20	–	–	–	–
Полиамин	20	22	23	24	25
Феррит	500				

Данные ДСК-анализа для реакции отверждения полимерного связующего компаунда с наполнителем и без

Тип разбавителя	Кол-во, м.ч.	Наполнитель	Температуры onset/endset <sup>1</sup> , °С	Пик отверждения, °С
Лапроксид №1	20	Нет	61/129	96
		Есть	63/126	96
	10	Нет	60/128	96
		Есть	62/128	95
Лапроксид №2	20	Нет	61/129	96
		Есть	63/129	97
	10	Нет	62/128	95
		Есть	61/125	95
Олигоэфиракрилат	20	Нет	61/128	96
		Есть	59/132	97

<sup>1</sup> Onset и endset – значения температур начала и конца процесса, определённых по методу пересечения касательных.

Производитель рекомендует [7] вводить активный разбавитель на уровне 10–25 м.ч., т. к. его эффективность снижается при введении больших количеств [8].

Характеристики процесса отверждения, определённые в результате динамических экспериментов ДСК на серии из 10 образцов со скоростью нагрева 10 °С/мин, представлены в табл. 4.

Анализ полученных данных позволяет заключить следующее:

– композиции с содержанием Лапроксидов на уровне 10 и 20 м.ч. отверждаются в том же температурном диапазоне (от 60 до 130 °С), что и стандартный состав с инертным пластификатором олигоэфиракрилатом, с максимальной скоростью при ~96 °С, т. е. необходимость корректировки текущего режима отверждения отсутствует;

– феррит не оказывает существенного влияния на кинетику отверждения полимерного связующего.

Пластичность полимерного связующего компаунда (см. табл. 3) без ферритового наполнителя оценивали по значениям температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) отвержденных композиций, определяемым методом ДСК. Данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Температуры стеклования полимерного связующего компаунда

Тип разбавителя	Кол-во, м.ч.	Значение $T_{ст}$ , °С
Лапроксид № 1	20	87
	10	97
Лапроксид № 2	20	85
	10	103
Олигоэфиракрилат	20	91

Видно, что композиции, содержащие 20 м.ч. Лапроксидов, характеризуются близкими значениями температуры стеклования, которые оказываются ниже аналогичного параметра стандартного состава, что свидетельствует о меньшей склонности данных материалов к хрупкому разрушению при н.к.у.

Таким образом показано, что для замены олигоэфиракрилата в составе компаунда целесообразно рекомендовать Лапроксид № 1 в количестве 20 м.ч., т.к. введение данного активного разбавителя обеспечивает существенное снижение вязкости полимерного связующего относительно стандартного состава при сохранении длительности и температуры режима отверждения. При этом сохраняется пластичность отвержденного компаунда и обеспечиваются более благоприятные условия для создания равномерно наполненной композиции ферритового порошка и полимерного связующего.

## Литература

1. Крыжановский В. К. Технология полимерных материалов: уч. пособие / Николаев А. Ф., Крыжановский В. К., Бурлов В. В. и др.; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. 544 с.
2. Антипова Е. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С. Современные полиуретановые, эпоксидные, ПУ-акрилатные и эпоксиакрилатные связующие для промышленных ЛКМ производства ООО «НПП «Макромер» // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 9. С. 14–21.
3. Новоселова С. Н. Влияние степени наполнения эпоксидных композиций микроальцитом разной дисперсности на их реологические свойства /

Новоселова С. Н., Татаринцева О. С., Углова Т. К. // Пласт, массы. 2013. № 6. С. 37–40.

4. Зарубина А. Ю. Рекинетика эпоксидированного олигомера при отверждении в присутствии твердой поверхности наполнителей / Зарубина А. Ю., Трофимов А. Н., Симонов–Емельянов И. Д. // Пласт. Массы. 2013. № 7. С. 32–34.

5. Чернин И. З., Смехов, Ф. М., Жердев, Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. 230 с.

6. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Аркадия пресс Лтд, Тель-Авив, 1995. 370 с.

7. Информационные материалы компании НПП «Макромер» [электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.macromer.ru>.

8. Софьина С. Ю. Влияние типа модификатора на свойства эпоксидных композиций: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Софьина Светлана Юрьевна. – Казань, 2004. 126 с.