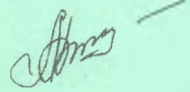


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ



Забава Луція Казимирівна

УДК: 678.5.067.5.2.002.2-419.5-(048)

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ТЕРМОСТІЙКИХ
КОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ,
НАПОВНЕНИХ ВОЛОКНАМИ З ГІРНИЧИХ ПОРІД**

05.17.06 - Технологія полімерних і композиційних матеріалів


АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дорогому Сергію з інформацією розв'язати

Ваша Луція Забава

21 січня 2000 р.



Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства НАН України та Науково-виробничому товаристві "БКМ" ("Базальтові ізоляційні композиційні матеріали")

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор **Пахаренко Валерій Олександрович**, завідувач кафедри технології переробки полімерів та опоряджувального виробництва Київського державного університету технологій та дизайну, м. Київ.

Офіційні опоненти: – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент Академії педагогічних наук України, професор **Шут Микола Іванович** завідувач кафедри загальної фізики Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова Міністерства освіти України, м.Київ.

– доктор технічних наук, доцент **Стухляк Петро Данилович**, завідувач кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя.

Провідна установа: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут".

Захист відбудеться "20" січня 1999р. о 14 год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.102.04 при Київському державному університеті технологій та дизайну за адресою: 252601, м.Київ, вул. Немировича-Данченка, 2; тел.290-53-25.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського державного університету технологій та дизайну за адресою: м.Київ, вул. Немировича-Данченка, 2.

Автореферат розіслано "18" грудня 1999р.

Учений секретар Спеціалізованої вченої ради, к.т.н., доцент



Т.С. Шостак

1 00 621. 763-036. 3
3-12

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток електротехнічного обладнання зумовлює ріст вимог до матеріалів електроізоляційного призначення та їхньої надійності у жорстких умовах експлуатації. Застосування традиційних склопластиків все частіше обмежується через недостатню стабільність механічних і діелектричних властивостей під впливом високих температур і вологості. Внаслідок дефіциту сировини в Україні підприємства скляної промисловості не можуть забезпечити потреби у скляних волокнах і тканинах необхідної якості, призначених для виробництва текстолітів-діелектриків. Тому для створення нових композиційних полімерних матеріалів (КПМ) актуальним є використання нових волокнистих наповнювачів, які відповідатимуть сучасним технічним вимогам.

Мінеральним волокнам з гірничих порід, таких як андезити, базальти, андезито-базальти, діабазиди, габбродіабазиди, габбро, порфірити, амфіболіти, властиві практично всі позитивні якості скляних волокон. Проте вони мають при цьому ще й низку переваг: вищу термостійкість і хімічну стійкість, нижче водопоглинання, а також кращу адгезію до полімерних зв'язуючих. Міцність волокон з гірничих порід за нормальних умов така ж, як і скловолокон типу Е з однаковим діаметром, зате модуль пружності – як у високомодульних скляних і кварцевих волокон. Крім того, важливою є стабільність експлуатаційних характеристик волокон з гірничих порід і наповнених ними КПМ в умовах високих температур та вологості. Саме тому мінеральні волокна з гірничих порід, завдяки їхнім унікальним властивостям, розглядаються не лише як замітник скляних чи інших видів волокон, а й як оригінальний вид волокон, придатних для створення широкої гами нових термостійких КПМ.

Найкраще досліджено волокна з базальтів і андезито-базальтів. Результати досліджень властивостей базальтового волокна, його хімічного складу, властивостей поверхні та способів її обробки, механізму взаємодії волокна з різними термореактивними полімерними зв'язуючими привели до висновку про доцільність їхнього застосування в КПМ електроізоляційного призначення. Промислове виробництво базальтових волокон в Україні налагоджено, а природні ресурси гірничих порід, зокрема базальту, – необмежені.

Ступінь дослідженості тематики. Дослідженням базальтових волокон як наповнювача для КПМ і власне базальтонаповнених КПМ в основному займалися українські науковці та фахівці з інших країн колишнього СРСР. Сьогодні зацікавленість базальтовими волокнами, завдяки їхнім унікальним властивостям, невпинно зростає у більшості розвинених країн світу, про що свідчать географія публікацій та їхня кількість за останні роки. Проте публікацій про створення та дослідження базальтонаповнених КПМ електротехнічного призначення нема.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в межах бюджетної теми ІІМ АН України «Разработать новые композиционные материалы и изделия на основе базальтовых волокон для строительной индустрии и машиностроения» (№ держ. реєстрації 01.86.0068171).

Мета роботи. Розробити технологію виготовлення термостійких наповнених волокнами з гірничих порід композиційних полімерних матеріалів електротехнічного призначення з високими механічними, фізико-хімічними та діелектричними властивостями, стабільними в умовах підвищених температур і вологості.

Для досягнення мети слід вирішити такі завдання:

- виконати порівняльний аналіз властивостей і технологій виготовлення традиційних термостійких композиційних полімерних матеріалів електротехнічного призначення, наповнених мінеральними й іншими видами волокон, та базальтонаповнених композитів;
- дослідити властивості поверхні базальтового волокна та її вплив на фізико-хімічні процеси взаємодії волокна з термореактивними полімерними зв'язуючими;
- вибрати раціональний спосіб обробки безперервних базальтових волокон з метою підвищення адгезії на поверхні полімер-волокно для досягнення композитом властивостей, стабільних в жорстких умовах експлуатації;
- дослідити вплив базальтових волокон і технологічних параметрів виготовлення на фізико-механічні та діелектричні властивості базальтокомпозитів;
- обґрунтувати основні стадії технологічного процесу виробництва термостійких композиційних полімерних матеріалів електротехнічного призначення, наповнених базальтовими волокнами.

Наукова новизна роботи полягає у наступному:

- показано, що, на відміну від скловолокон, особливістю хімічного складу поверхні базальтових волокон є вища, ніж всередині волокна, концентрація іонів металів, а також наявність вільних -ОН груп, зв'язаних з Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , які активізують процеси взаємодії з реакційноздатними компонентами замаслювача та полімерного зв'язуючого на поверхні волокна.
- розроблено спеціальний прямиий реакційноздатний замаслювач на основі оксиалкіленорганосилоксану марки КЕП-2 для обробки безперервних базальтових волокон безпосередньо у процесі їхнього виробництва з метою утворення межового шару в системі волокно-полімер. Досягнуто синергічного ефекту взаємодії компонентів, який дозволив значно підвищити термостабільність полімерної матриці, поліпшити фізико-механічні та діелектричні властивості базальтотекстолітів, а також їхню стабільність в умовах експлуатації.
- на підставі результатів досліджень фізико-хімічних процесів взаємодії базальтових волокон з компонентами замаслювачів і термореактивними полімерними

зв'язуючими розроблено технологічний процес виготовлення термостійких фольгованих базальтотекстолітів з вмістом тканини до 80% без стадій термоочищення і апретування тканини.

– розроблено базальтонаповнені термостійкі композиційні полімерні матеріали електротехнічного призначення з комплексом високих фізико-механічних і електроізоляційних властивостей, стабільних в умовах підвищених температур і вологості.

Практична цінність. Вперше розроблено технологічний процес виготовлення нових наповнених базальтовими волокнами термостійких електроізоляційних КПМ з високими експлуатаційними характеристиками. У промислове виробництво безперервних базальтових волокон, які використано як наповнювач, впроваджено спеціальний прямиий реакційноздатний замаслювач «С-3», що сприяє досягненню волокнами властивостей, необхідних для отримання КПМ з високими фізико-механічними та електроізоляційними характеристиками.

Запропоновано технологію виготовлення фольгованих базальтотекстолітів-діелектриків, перевагами якої є виключення екологічно шкідливих операцій термоочищення та апретування тканини і стадії нанесення клейового шару на мідну фольгу перед пресуванням фольгованого діелектрика на основі базальтотекстоліту. Показано принципову можливість використання для виробництва базальтонаповнених КПМ електротехнічного призначення доведеного до сучасного технічного рівня стандартного обладнання галузевих підприємств України.

Практична реалізація результатів роботи. В умовах Московського заводу “Ізолит” виготовлено промислово-експериментальні партії фольгованого діелектрика на основі базальтотекстоліту (БТФ) з епоксидною матрицею. На Київському заводі “Квант” з розробленого БТФ виготовлено плати друкованих схем для серійних виробів та спеціального обладнання. Результати випробувань, проведених у промислових і реальних умовах експлуатації, показали, що матеріали, отримані згідно з розробленою технологією, та вироби з них цілком відповідають сучасним технічним вимогам.

Стабільність фізико-механічних і діелектричних властивостей базальтокомпозитів в реальних умовах експлуатації, згідно з результатами проведених досліджень, підтвердила доцільність використання базальтових волокон для створення КПМ електротехнічного призначення. Запропонована технологія дозволила застосувати стандартне промислове обладнання для виробництва склонаповнених КПМ, що створює широкі можливості для налагодження масового виробництва наповнених базальтовими волокнами КПМ електротехнічного призначення із заданими властивостями.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на V Всесоюзній конференції з композиційних матеріалів (Москва, 1981р.), науково-технічній конференції “Композиційні матеріали в електро- та радіотехніці” (Севастополь, 1983р.), науково-технічній конференції

“Механо-хімія міжфазних явищ в композиційних матеріалах” (Львів, 1987р.), конференції “Полімерні композиційні матеріали конструкційного призначення” (Гомель, 1987р.), Всесоюзній конференції “Базальтове волокно, композиційні матеріали та вироби” (Київ, 1988р.), науково-технічній конференції “Композиційні матеріали у виробках галузі” (Реутов, Московської обл., 1989р.), Міжнародному науково-технічному семінарі “Друквана плата – 94” (Електронмаш, Київ, 1994р.), III Міжнародному симпозиумі “Електротехніка – 2010” (ВЕІ, Москва, 1995р.), Міжнародних конференціях “Технологія та обладнання для переробки полімерних матеріалів” і “Ресурсоенергозберігаючі та екологічно чисті технології у виробництві деталей з композиційних матеріалів” (Славско, 1996р.), IV Міжнародному симпозиумі “Електротехніка – 2010” (ВЕІ, Москва, 1997р.), конференції “Ресурсо- та енергозберігаючі технології у промисловості” (Одеса, 1997р.), Міжнародній науково-технічній конференції “Сучасні технології та обладнання для отримання і переробки полімерів, полімерних композиційних матеріалів і хімічних волокон» (ДАЛПУ, Київ, 1999р.), 19-й Міжнародній конференції “Композиційні матеріали в промисловості (Славполіком-99)” (Київ, 1999р.) і 12-й Міжнародній конференції з композиційних матеріалів (Париж, Франція, 5-9 липня 1999).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 27 публікаціях, у тому числі 10 статтях, 3 доповідях і 14 тезах доповідей. Отримано Авторське свідоцтво СРСР на винахід, Патент України та 3 Патенти Росії.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Роботу викладено на 124 сторінках друкованого тексту, вона вміщує 29 таблиць, 32 рисунки і 280 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів.

Особистий внесок автора. Виконані у співавторстві дослідження, що вміщені в дисертації, здійснено за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автору належать теоретичне обґрунтування, вибір методик й об’єктів дослідження. Автором виготовлено та випробувано дослідні й експериментальні зразки виробів, здійснено експерименти, проведено дослідження, узагальнення та тлумачення отриманих результатів, розроблено технічну документацію на виготовлення та використання створених КППМ, формулювання практичних рекомендацій для впровадження розробленої технології у виробництво. Аналіз результатів та оформлення публікацій, доповідей, заявок на винаходи здійснено у творчій співпраці з колегами.

Методологія, методи досліджень. Основні висновки дисертаційної роботи сформульовано на підставі всебічного аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації та власних експериментальних досліджень. Основні результати роботи отримано завдяки застосуванню широкого спектру сучасних методів фізико-механічних, термогравіметричних, спектральних і хімічних досліджень.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну роботи та перспективи її розвитку, практичну цінність створення та дослідження термостійких КПМ електротехнічного призначення, наповнених базальтовими волокнами.

У першому розділі подано аналіз вітчизняних і зарубіжних публікацій, присвячених термостійким КПМ електротехнічного призначення і технологіям їхнього виготовлення. Виявлено невідповідність експлуатаційних характеристик традиційних КПМ з волокнистими наповнювачами сучасним технічним вимогам.

Систематизовано літературні відомості про вже відомі та використовувані в різних галузях промисловості базальтонаповнені КПМ, їхні властивості та технології виготовлення. Публікацій про базальтонаповнені електротехнічні КПМ не виявлено.

Проаналізовано відомості про низку гірничих порід, які за своїм хімічним складом і реологічними властивостями розплавів придатні для виготовлення безперервних волокон як наповнювача КПМ електротехнічного призначення. Розглянуто наукові праці, присвячені способам обробки волокнистих наповнювачів поверхнево-активними речовинами (ПАР) та її впливу на процеси взаємодії волокон з полімерними зв'язуючими. Висвітлено закономірності впливу параметрів технологічного процесу виробництва термостійких КПМ, наповнених мінеральними волокнами, на їхні експлуатаційні властивості.

На підставі детального критичного огляду науково-технічної інформації щодо виготовлення та властивостей традиційних КПМ електротехнічного призначення зроблено висновок про доцільність створення конкурентоздатних базальтонаповнених КПМ з полішеними фізико-хімічними та діелектричними властивостями і визначено завдання для досягнення поставленої мети дисертаційної роботи.

У другому розділі описано використані матеріали, їхні характеристики та переваги, подано методи досліджень їхньої структури та властивостей, а також контролю технологічних процесів виготовлення.

Грунтуючись на інформації про традиційні волокнисті наповнювачі для термостійких КПМ, об'єктом дослідження обрано мінеральні волокна з гірничих порід. Аналіз властивостей волокон з різних гірничих порід показав, що андезито-базальт Підгірнянського родовища за хімічним складом є найпридатнішим для отримання безперервних волокон зі стабільними фізико-хімічними і діелектричними властивостями, необхідними для отримання якісних тканин і наповнених ними КПМ з високими експлуатаційними характеристиками.

Вибір обґрунтовано наведеними результатами досліджень хімічних, фізико-механічних і діелектричних властивостей базальтових волокон. У роботі викори-

стано безперервні комплексні та кручені нитки з діаметром елементарного волокна 9 ± 1 мкм, з яких виготовлено тканину полотняного переплетіння. Природний хімічний склад і теплове минуле, структура волокна та властивості його поверхні надають базальтовим волокнам унікальні фізико-механічні та діелектричні якості. Вони мають високу термостійкість – 973 К, міцність – 2,2-2,8 ГПа, хімічну стійкість, особливо до дії лужних середовищ, низьке водопоглинання – 0,01% і високу адгезію до полімерів. Та найістотношою перевагою базальтових волокон є винятково високий модуль пружності – 100-110 ГПа, рівний або вищий за величиною від модулів пружності кварцевих та спеціальних високомодульних скляних волокон.

Для реалізації високої термостійкості базальтових волокон у КППМ з-поміж випробуваних термостійких полімерних композицій на основі епоксидних, фенолоформальдегідних, епоксифенольних, кремнійорганічних та поліімідних смол вибрано епоксидні зв'язуючі на основі смол ЕД-20, УП-631, Е-23, яким властиві високі електроізоляційні властивості.

У роботі об'єктами дослідження обрано матеріали промислового виробництва.

Під час виконання роботи проведено комплекс досліджень: вивчення властивостей поверхні базальтового волокна та випробування волокон, ниток і тканин (механічні методи визначення міцності, гравіметрія, ІЧ-спектроскопія та метод спектроскопії багаторазово порушеного повного внутрішнього відбиття в ІЧ-області – МБППВВ); дослідження і випробування зразків отриманих базальто-текстолітів і фольгованих діелектриків з них (методи визначення адгезії та змочування волокон полімерами, фізико-механічних і діелектричних властивостей текстолітів, механічних динамічних характеристик, термогравіметричний (ТГА) і диференційний термічний аналіз (ДТА), а також контроль і регулювання технологічним процесом виготовлення базальтонаповненого КППМ за допомогою сучасних приладів.

Для досліджень застосовано стандартні методи визначення фізико-механічних і діелектричних характеристик та спеціально адаптовані методики для випробовуваних матеріалів і умов експлуатації, наближених до реальних. Крім того, виконано типові та специфічні випробування розроблених матеріалів на підприємстві-виробнику та підприємстві-споживачі.

У третьому розділі досліджено властивості поверхні базальтових волокон, способи її обробки кремнійорганічними гідрофобно-адгезійними поверхнево-активними речовинами (ПАР) та замасловачами, до складу яких введено силанові апрети.

Методами ІЧ-спектроскопії пропускання і спектроскопії БППВВ вивчено властивості поверхні базальтових волокон і визначено її роль у формуванні межового шару на межі поділу волокно-полімер. Дослідження показали, що поверхнева структура волокна значно відрізняється від внутрішньої. Базальтове волокно, окрім SiO_2 , містить значну кількість хімічно зв'язаних металів: в силікатному каркасі певну

кількість іонів Si^{4+} замінено катіонами металів Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} та ін. Поверхнева концентрація катіонів металів вища від внутрішньої, на відміну від волокон з Е-скла, у яких спостерігається зворотний ефект. Підвищений вміст заліза на поверхні волокна активізує її та створює умови для ефективної взаємодії з ПАР, компонентами замасловачів і полімерними зв'язуючими на межі поділу полімер-волокно.

Методами ІЧ-спектроскопії пропускання і спектроскопії БППВВ на поверхні базальтових волокон виявлено вільні та/або зв'язані силанольні групи та $-\text{Me}-\text{OH}$ групи, які є активними адсорбційними центрами, здатними вступати у взаємодію з компонентами замасловачів і полімерних зв'язуючих, що сприяє утворенню КПМ, які набувають високих термостабільності, вологостійкості та електроізоляційних властивостей, стабільних в жорстких умовах експлуатації.

Для підготовки поверхні безперервних базальтових волокон до взаємодії з полімерними зв'язуючими було випробувано такі ПАР: аminosилан АГМ-9, етилгідросилоксан ГКЖ-94, кремнійорганічний полімер КМК-9 і традиційні замасловачі («парафінова емульсія», Е-4, №76). Ці ПАР, будучи у складі замасловачів чи в ролі апрета, зумовлюють певні технологічні труднощі у процесі нанесення, а оброблені ними волокна не відповідають технічним вимогам до наповнювачів для КПМ електротехнічного призначення. Вищі механічні властивості та адгезія базальтових волокон до зв'язуючих були отримані завдяки обробці їхньої поверхні оксикалієноорганосилоксановим блокспівполімером марки КЕП-2.

Випробувано кілька способів обробки поверхні базальтового волокна. За результатами випробувань, технологічними, техніко-економічними, та екологічними показниками для виробництва базальтового волокна визнано доцільним застосування прямих замасловачів. З цієї метою розроблено серію спеціальних реакційно-здатних замасловачів типу «С». Найліпших експлуатаційних характеристик базальтового волокна було досягнуто завдяки використанню замасловача «С-3».

Замасловач «С-3» містить у своєму складі оксикалієноорганосилоксановий блокспівполімер марки КЕП-2 та інші термостійкі компоненти, що в процесі виготовлення базальтового волокна утворюють на його поверхні тонку захисну плівку, яка підвищує міцність волокон і сприяє підвищенню адгезії волокна до термореактивних полімерних зв'язуючих, а також бере участь у створенні межового шару в системі волокно-полімер, який сприяє формуванню комплексу високих фізико-механічних і діелектричних властивостей КПМ (патент України №5755). Результати дослідження температурної залежності міцності базальтових комплексних ниток з оброблених різними замасловачами волокон підтвердили ефективність впливу розробленого замасловача «С-3» на їхні властивості (рис. 1).

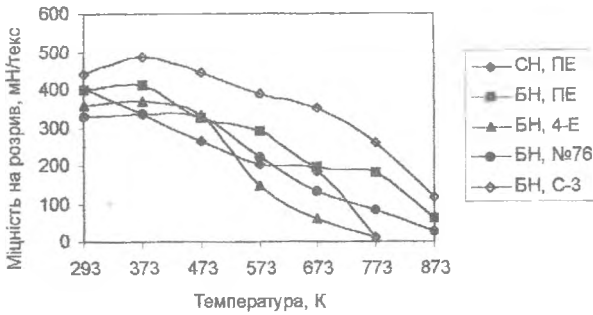


Рис. 1. Залежність від температури міцності скляної та базальтових ниток, виготовлених з оброблених різними замаслювачами волокон.

Тканину марки ТБС, зіткану з базальтового безперервного волокна, обробленого спеціальним прямим замаслювачем «С-3», було використано для виготовлення базальтотекстоліту з термостійкою епоксидною матрицею – основи фольгованого діелектрика, призначеного для виготовлення плат друкованих схем.

У четвертому розділі досліджено вплив базальтових волокон на фізико-хімічні процеси, які відбуваються в полімерній матриці, та на параметри технологічного процесу виготовлення КПМ (текстолітів) і їхні властивості.

Встановлено, що оброблені спеціальним прямим реакційноздатним замаслювачем «С-3» базальтові волокна завдяки високій адгезії добре змочуються термореактивними полімерами. Крайові кути змочування епоксидними зв'язуючими – 4°, фенолоформальдегідними – 6°, поліімідними – 10°, кремнійорганічними – 12°. Базальтотекстоліти з обраними полімерними матрицями є монолітними, термостійкими, міцними та мають високі діелектричні властивості (табл. 1).

Проведені дослідження механічної релаксації у базальтотекстолітах виявили, що базальтові волокна пригнічують сегментальну рухливість макромолекул полімерних зв'язуючих під дією температури. Методами ДТА та ТГА доведено, що наповнені базальтовим волокном КПМ набувають вищої термостійкості. Виявлено, що деструкція епоксидної матриці в базальтотекстоліті відбувається при температурі (703 К) набагато вищій, ніж у склотекстоліті (603 К), до того ж з меншими втратами маси на кожній стадії розкладу. Розраховано ефективні енергії активації найінтенсивнішої стадії процесу термічної деструкції для базальтотекстоліту $E=129$ кДж/моль і для склотекстоліту $E=80$ кДж/моль, які також свідчать про набагато вищу термостабільність полімерної матриці в базальтотекстоліті.

Методом діелектричної релаксації підтверджено, що в присутності базальтового волокна знижуються й діелектричні втрати у полімерній матриці.

Властивості базальтогекстолітів з різними термореактивними полімерними матрицями

Показники	Епоксидна	Епокси-фенольна	Фенолформальдегідна	Поліімідна	Кремній-органічна
Наповнення, %	78-80	75-80	70-75	80-82	65-70
Густина, кг/м ³	1800	-	1830	1880	1540
Міцність при розтягуванні, МПа					
при 293К	430	410	330	390	250
при 353К	420	410	330	390	250
при 393К	380	400	325	390	250
при 453К	280	380	320	390	240
при 533К	-	340	320	370	220
при 573К	-	-	-	350	-
Міцність при вигинанні, МПа	560	520	-	480	-
Міцність при стисканні, МПа	440	400	360	380	230
Модуль пружності при розтягуванні, МПа	39000	38500	30000	37000	20000
Діелектрична проникність при 1 КГц	4,3	5,2	4,6	4,2	4,0
Тангенс кута діелектричних втраг при 1 КГц	0,014	0,025	0,020	0,004	0,012

Встановлено, що діелектричні властивості базальтотекстолітів зберігаються стабільними при високих температурах (Рис. 2).

Перебування у воді протягом 30 діб практично не впливає на міцність і діелектричні властивості (Рис. 3) базальтотекстоліту. Його водопоглинання у 2 рази нижче, ніж у виготовленого в аналогічних умовах склотекстоліту.

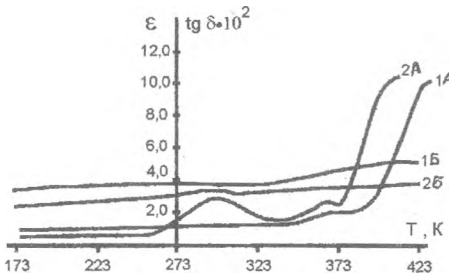


Рис. 2. Залежність від температури тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ (А) і діелектричної проникності ϵ (Б) базальтотекстолітів (1) і склотекстолітів (2) з епоксидною матрицею.

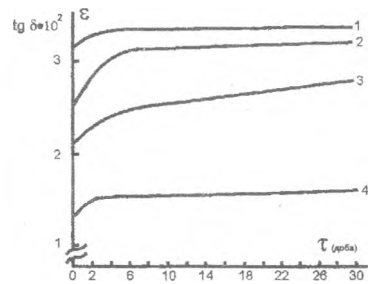


Рис. 3. Залежність від тривалості експозиції у воді діелектричної проникності ϵ (1,2) і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ (3,4) базальтотекстолітів (1,4) і склотекстолітів (2,3) з епоксидною матрицею.

Досліджено вплив базальтового волокна та технологічних параметрів формування текстолітів на їхні фізико-механічні й діелектричні властивості, що дозволило встановити оптимальний технологічний режим виготовлення фольгованого діелектрика на основі базальтотекстоліту з епоксидною матрицею (Рис. 4 і 5).

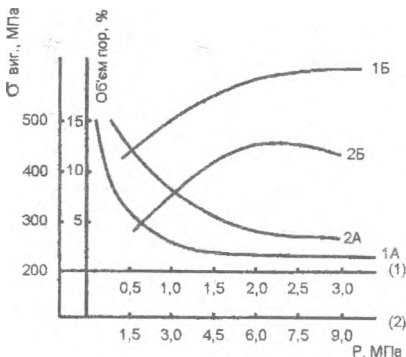


Рис. 4. Залежність від тиску пресування пористості (А) та руйнуючого напруження при вигинанні (Б) базальтотекстолітів з епоксидною (1) і фенолоформальдегідною (2) матрицями.

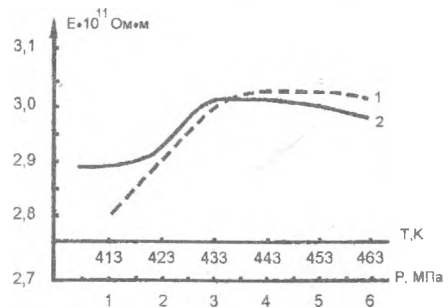


Рис. 5. Залежність від температури (1) і тиску (2) пресування питомого об'ємного електроопору базальтотекстоліту з епоксидною матрицею (після кондиціонування в умовах вологості).

Отримано вихідні дані для розроблення технології виготовлення базальтотекстолітів електротехнічного призначення та впровадження її у промислове виробництво.

У п'ятому розділі описано основні стадії технологічного процесу виготовлення фольгованого діелектрика на основі базальтотекстоліту, призначеного для виробництва плат друкованих схем.

Технологічний процес виготовлення фольгованого базальтотекстоліту передбачає дві стадії: виготовлення препрега і пресування пакетів препрега. Виготовлення препрега здійснюється у вертикальній просочувальній машині, а пресування листів фольгованого базальтотекстоліту – на пресовому обладнанні фірми “Зімпелькамп”. Температуру і тривалість сушіння препрега, а також температуру і тиск пресування базальтотекстоліту та час їхньої дії встановлено з врахуванням властивостей базальтового волокна та особливо-стей його впливу на фізико-хімічні процеси взаємодії з полімерною матрицею.

Визначено експлуатаційні характеристики базальтотекстоліту фольгованого (БТФ) і порівняно їх з властивостями аналогічних фольгованих склотекстолітів зарубіжного виробництва: КУВОЛЬТ-EGC “Ізовольта” (Австрія), EGS-102 G-10 – “Ферроцель” (ФРН), СОНФ – “Ізолит” (Росія). Встановлено, що БТФ повністю відповідає технічним вимогам і має низку істотних переваг. Базальтотекстолітам властиві на 1-2 порядки вищі об'ємний та поверхневий електроопори після кондиціонування в умовах високих температур і вологості (1год/398K/20% і 96год/313K/93±3%). Тангенс кута діелектричних втрат БТФ при високій вологості на 50% нижчий, а водопоглинання в 3 рази менше, ніж його найближчого аналога – склотекстоліту СОНФ. Міцність на відпарування фольги БТФ у 2 рази вища, ніж склотекстоліту, завдяки чому він є стійким до дії розплавленого припою та локальних перегрівів, що дозволяє ремонтувати дорогі плати друкованих схем, багато разів перепаюючи елементи на схемі, та механізувати процес розпаювання. За часом горіння базальтотекстоліт у 3-5 разів менше горючий, ніж аналогічний склотекстоліт, і довжина згорілої ділянки в 2 рази менша. Відповідно до класифікації ДСТ 26246-84 базальтотекстоліт марки БТФ належить до теплостійких, самозгасаючих матеріалів, клас горючості – 0.

На Московському заводі «Ізолит» технологію впроваджено у виробництво і виготовлено експериментально-промислово партію БТФ. На Київському заводі «Квант» здійснено промислові випробування БТФ, виготовлено плати друкованих схем для обладнання загального та спеціального призначення, які витримали повний цикл випробувань. Розроблено технологічну і технічну документацію на запропонований матеріал.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено технологію виготовлення наповнених спеціально обробленими базальтовими волокнами термостійких композиційних полімерних матеріалів електротехнічного призначення з високими механічними, фізико-хімічними та діелектричними властивостями, стабільними в умовах підвищених температур і вологості.

2. Вперше на підставі результатів ІЧ-спектроскопії та спектроскопії багаторазово порушеного повного внутрішнього відбиття в ІЧ-області показано, що, на відміну від скловолокон, особливістю хімічного складу поверхні базальтових волокон є вища, ніж всередині волокна, концентрація іонів металів, а також наявність вільних $-OH$ груп, зв'язаних з Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , які активізують процеси взаємодії з реакційноздатними компонентами замаслювача та полімерного зв'язуючого на поверхні волокна.

3. З метою підвищення адгезії обрано раціональний спосіб обробки базальтових волокон, сутність якого полягає у нанесенні спеціального прямого реакційноздатного замаслювача безпосередньо у процесі виробництва волокна, що сприяє утворенню межового шару на межі поділу волокно-полімер у композиті. Підтверджено основну роль межового шару, утвореного за допомогою оксиалкленорганосилоксанового блокспівполімера марки КЕП-2, у формуванні комплексу високих фізико-механічних і діелектричних властивостей базальтотекстолітів.

4. Досліджено вплив базальтового волокна та технологічних параметрів, таких як температура, тиск і тривалість їхньої дії, на фізико-хімічні процеси взаємодії базальтових волокон з термостійкими полімерними зв'язуючими та на властивості отриманих композиційних полімерних матеріалів. Регулювання цих процесів взаємодії дозволяє отримати матеріали з комплексом заданих властивостей, що відповідають сучасним технічним вимогам.

5. Розроблено технологічну схему, рекомендовано технологічні параметри та апаратне облаштування процесу виготовлення фольгованого діелектрика на основі термостійких базальтотекстолітів з епоксидною матрицею. Перевагами технології є виключення екологічно шкідливих стадій термоочищення й апретування тканини, та стадії нанесення клейового шару на мідну фольгу перед пресуванням фольгованого діелектрика на основі базальтотекстоліту.

Основний зміст дисертації викладено в таких працях:

1. Соколинская М.А., Тутаков О.В., Горобинская В.Д., Феш Н.С., Свиридовская Л.Н., Шадчина З.М., Забава Л.К. Материал повышенной прочности на основе базальтовых волокон // Строительные материалы и конструкции. – 1983. – №1. – С. 22.
2. Семенович Г.М., Липатов Ю.С., Соколинська М.А., Забава Л.К. Спектроскопічне дослідження поверхні базальтових волокон // Доповіді АН УРСР. – 1987. – Серія Б. – №10. – С. 53-56.
3. Соколинская М.А., Липатов Ю.С., Семенович Г.М., Забава Л.К. Зависимость свойств базальтокомпозитов от состояния поверхности базальтового волокна // Материалы конференции “Механо-химия межфазных явлений в композиционных материалах” – Львов. – 1987. – С. 11-12.
4. Забава Л.К. Влияние базальтового наполнителя на вязкоупругое поведение базальтокомпозитов и их механические свойства // Сборник научных трудов “Свойства и области применения стеклянных волокон и стеклопластиков” – М.: НПО “Стеклопластик”, 1988. – С. 30-36.
5. Соколинская М.А., Забава Л.К., Борисов В.В. Свойства базальтопластов и перспективы их использования // Сборник научных трудов “Композиционные материалы на основе базальтовых волокон” – К.: ИПМ, 1989. – С. 126-136.
6. Соколинская М.А., Забава Л.К., Медведев А.А., Цыбуля Т.М. Прочностные свойства базальтовых волокон // Стекло и керамика. – 1992. – №10. – С. 21-23.
7. Соколинская М.А., Забава Л.К., Медведев А.А., Цыбуля Ю.Л. Перспективы использования базальтокомпозитов в электротехнике // Материалы III Международного симпозиума “Электротехника – 2010” – Москва, ВЭИ. – 1995. – С. 265-270.
8. Соколинская М.А., Забава Л.К., Медведев А.А., Чуб В.С. Базальтоламинаты для печатных плат // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1997. – №2. – С. 19-22.
9. Забава Л.К., Пахаренко В.О. Вплив базальтових волокон на процеси полімеризації термореактивних полімерів // Вісник ДАЛІПУ. – 1999. – №1. – С. 34-36.
10. Gorobinskay V., Kravtchenko I., Zabava L. Continuous Mineral Fibre – a Reinforcing Element for Composites / 12th International Conference on Composite Materials – Paris, France. – 5-9 July 1999 – 10 p.
11. Пат. №5755 України, МКІ С 03 С 25/02. Замаслювач для мінеральних волокон з гірничих порід / Соколинська М.А., Забава Л.К., Медведєв О.О., Цибуля Т.М. №94020456; Подано 16.01.1992; Опубл. 29.12.1994. – 6 с.

12. Пат. №2041890 России, МКИ С 03С 25/02. Конструкционный материал и способ его изготовления / Соколинская М.А., Забава Л.К., Медведев А.А., Ильяшенко И.Е., Ежов А.А., Кайгородова Л.А. №93012475; Заявл.09.03 1993; Опубл. 20.08 1995. – 7 с.

13. Пат. №2072121 России МКИ Н 05 К 3/00, 1/03. Основа для платы печатных схем и способ ее изготовления / Соколинская М.А., Забава Л.К., Цыбуля Ю.Л., Медведев А.А., Колесниченко Л.Ф., Ежов А.А., Смирнов Л.Н., Залеский С.И. №5000004/07; Заявл. 26.07.1991; Опубл. 20.01.1997. – 5 с.

14. Пат. № 2088058 России, МКИ Н 05 К 1/03, 3/00. Основа для платы печатных схем и способ ее изготовления // Соколинская М.А., Анникова Т.А., Анников О.В., Медведев А.А., Забава Л.К., Цыбуля Ю.Л., Смирнов Л.Н. №5051991/07; Заявл. 09.07.1992; Опубл. 20.08.1997. – 6 с.

15. А.С. №1491828 СССР, МКИ С 03 С 25/02. Замасливатель для стекловолокна / Соколинская М.А., Махова М.Ф., Первак И.Г., Забава Л.К., Тутаков О.В., Джигирис Д.Д., Медведев А.А., Кибол В.Ф., Семенович Г.М., Шадчина З.М. №4233784/29-33; Заявл. 22.04.1987; Опубл. 07.07.1989. – Бюл. №25. – 4 с.

Забава Л. К. Розробка технології термостійких композитів електротехнічного призначення, наповнених волокнами з гірничих порід. – Рукопис. Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Київський державний університет технологій та дизайну, Київ, 1999.

Дисертацію присвячено створенню наповнених волокнами з гірничих порід, зокрема базальту, термостійких електроізоляційних композиційних полімерних матеріалів з властивостями, стабільними в жорстких умовах експлуатації, та розробленню технології їхнього виготовлення. Встановлено вплив стану та властивостей поверхні базальтового волокна на фізико-хімічні процеси його взаємодії з полімерними зв'язуючими. Досліджено вплив базальтових волокон і технологічних параметрів формування термостійких композиційних полімерних матеріалів на їхні фізико-механічні та діелектричні властивості. Показано, що завдяки унікальним властивостям базальтові волокна є перспективним наповнювачем термостійких композиційних полімерних матеріалів електротехнічного призначення. Розроблено технологію виготовлення фольгованих базальто-текстолітів – діелектриків з високими стабільними експлуатаційними характеристиками. Здійснено практичне застосування виконаних розробок.

Ключові слова: базальтове волокно, текстоліт, фольгований діелектрик, технологічний процес, параметри, експлуатаційні характеристики.

Забава Л. К. Разработка технологии термостойких композитов электро-технического назначения, наполненных волокнами из горных пород. – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Киевский государственный университет технологий и дизайна, Киев, 1999.

Диссертация посвящена созданию термостойких электроизоляционных композиционных полимерных материалов, наполненных волокнами из горных пород, в частности из базальта, обладающих свойствами, стабильными в жестких условиях эксплуатации, и разработке технологии их изготовления. Установлено влияние состояния и свойств поверхности базальтового волокна на физико-химические процессы взаимодействия с полимерными связующими. Исследовано влияние базальтовых волокон и технологических параметров формования термостойких композитов на их физико-механические и диэлектрические свойства. Показано, что базальтовые волокна, благодаря их уникальным свойствам, являются перспективным наполнителем термостойких композиционных полимерных материалов электро-технического назначения. Разработана технология изготовления фольгированных базальтотекстолитов – диэлектриков с высокими стабильными эксплуатационными характеристиками. Осуществлена практическая реализация разработки.

Ключевые слова: базальтовое волокно, текстолит, фольгированный диэлектрик, технологический процесс, параметры, эксплуатационные характеристики.

Zabava L. Developing technology of mineral rock fibres reinforced thermoresistance composites for electrotechnic purposes. – Manuscript. Candidate degree thesis by speciality 05.17.06 – technology of polymeric materials and composites. – Kyiv State University of Technologies and Design, Kyiv, 1999.

The thesis is devoted to creation of thermoresistance composites reinforced in mineral rock fibres for electrotechnic purposes and developing technology of laminates. The aim is to obtain dielectrics having good properties stable at hard condition of exploitation.

Mineral fibres are produced from some eruptive rocks such as basalt, diabase, porphyrite, andesite, gabbro, etc. Physical-chemical properties of continuous mineral fibres (basalt in particular) in comparing with standard E-glass fibres show evident advantages regarding thermal resistance, hygroscopy and mechanical strength depended on thermal “history”, chemical and phase composition of the initial mineral, and also especially on the chemistry and nature of the fibre surface.

The basalt fibres are used for reinforcing electrotechnical composites for the first time. The results of investigation showed that basalt fibres are attractive and perspective

filler for the original composite materials used in electrotechnique in spite of the presence of iron oxides. The improvement of properties of basalt fibre composites at high temperatures compared to fibreglass composites cannot be explained only from the physical-chemical point of view at the present time. One can only suspect that the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio in the basalt together with the morphology of the fibre surface creates special conditions at the interface for the interaction with sizing agents and binder.

Basalt fibres have been studied using methods of IR-spectroscopy of transmission and internal reflection. Results of analysis testify the difference between volume and surface structure as well as the higher concentration of impurity metals on fibre surface than in volume in distinction from glass fibre. Due to the high contents of iron, the fibre surface becomes more active to interaction with surfactants and polymeric binders to obtaining monolithic composite having high thermal and moisture resistance as well as dielectric properties keeping them stable at the hard exploitation conditions.

The experiments proved the existence of free and/or bound silanol groups as well as hydroxyl groups of impurity metals on the fibre surface. Those groups are active adsorption centres and can interact with the components of polymeric binders. Several methods of processing of basalt fibres surface by surfactants and sizes for obtaining good adhesiveness and resin compatibility tested. Analysing the results showed that sizing basalt fibres during the process of forming fibres by active sizes is preferable from technological, technical, ecological and economical points of view. The special sizes for basalt continuous fibres have been developed.

For realisation of high thermal resistance of the basalt fiber, the thermosetting polymeric binders such as phenolic, epoxy, epoxyphenolic, silicone and polyimide were used. It was ascertained that basalt fibers and their surface condition influence on physical and chemical processes of interaction with polymeric binders. When introduced into composites, continuous basalt fibres improve greatly the thermal-mechanical and dielectric parameters keeping them more stable compared to E-glass fibres at high temperature and moisture.

It was ascertained that technological parameters for forming composites (temperature, pressure and time of their affect) influence on physical-chemical processes of interaction between basalt fibers and polymeric binders as well as on exploitation characteristics of composites and products such as foil-clad textolites being a dielectric base of printed circuit boards.

It is necessary to point out that exploitation characteristics of foil-clad basalt textolites are completely corresponded to standard demands. Comparing test results for foil-clad glass and basalt fabric-based laminates prepared under similar conditions show that basalt fabric-based laminates reach parameters 2 orders higher with respect to specific volume and surface resistance values, particularly after conditioning them at

high temperature and moisture (1h/398K/20% and 96h/313K/93±3%). It was found that loss tangent of basalt-containing fabric-based laminates is 50% lower after conditioning. Water absorption value is 2 to 3 times lower. The basalt laminates are almost non-combustible. In addition, resistance to foil separation is 20-30% higher in the initial state, while after a thermal shock it becomes 2 times higher. In contrast to foil-clad dielectrics having a glass fabric-based substrate, the basalt-based materials permit carrying out repeated soldering operations, thereby allowing repair jobs without damaging expensive printed circuit boards.

The original basalt fiber reinforced thermoresistance composites for electrotechnic purposes are elaborated firstly. These composites are recommended for application in radio, electronic, instrument-making industries and others. It must be stressed that the cost of proposed composites is lower due to using basalt fiber the technology of which is more simple, economical, ecological in comparing with the glass fiber technology. Resources of basalt rock are unlimited in Ukraine.

Technological process for manufacturing thermoresistance composite materials reinforced in mineral rock (basalt in particular) fibres with good stable exploitation characteristics has developed. The dissertation results have found an industrial utility in the production of dielectric base of printed circuit boards.

Key words: basalt fiber, textolite, foil-clad dielectric, technological process, parameter, exploitation characteristic.

Наукова бібліотека
Національного університету
«Києво-Могилянська
академія»

Підп. до друку 25.11.99р. Формат 60x84 1/16. Папір

друк №2. Друк офсетний. Умовн. др. арк. 1,16. Умовн. фарбо-відб. 1,27.

Облік.-вид. арк. 0,91. Зам. № 866. Тираж 130. Безкоштовно.

Дільниця оперативної поліграфії при Київському державному університеті
технології і дизайну.

252011, Київ-11, вул. Немировича-Данченко, 2.

Т7605 К11

Безкоштовно.

UKMA Library * Book



0615819

ЗАМ. 866