

А. М. Олехнович, В. П. Савиных, В. М. Спиридонов

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛОСПИРТОВ

Создание новых материалов на основе древесины и ее отходов, рациональное использование этих материалов требуют всестороннего исследования их свойств [1].

Такие материалы могут быть успешно использованы в различных отраслях промышленности, в том числе и в электротехнической: они могут найти широкое применение в качестве диэлектриков. В этой связи исследование диэлектрических свойств (ϵ , $\operatorname{tg} \delta$, $U_{\text{пр}}$, ρ_V , ρ_S) имеет важное практическое значение. Кроме того, оно может оказать помощь в выборе оптимальных режимов получения нового материала, дать определенную информацию о его структуре и изменении последней в процессе старения материала и решить ряд других вопросов.

В настоящей работе поставлена задача исследовать диэлектрические свойства композиционных древесных пластиков, полученных на основе фенолоспиртов.

Изучение диэлектрических свойств производилось на образцах, приготовленных из смеси древесных опилок с фенолоспиртами, которая подвергалась одновременному действию температуры и давления.

Фенолоспирты — продукт неполной конденсации фенола с формальдегидом — хорошо пропитывают древесные частицы и смешиваются с водой, они не нуждаются в органическом растворителе.

Согласно разработанной технологии изготовления пластиков [2, 3], березовые опилки фракции 0,1—2,5 мм влажностью около 7% смешивались механическим путем в течение 20—30 мин с фенолоспиртами. Фенолоспирты имели следующие характеристики: растворимость в дистиллированной воде при 20°C — 1 : 15, плотность при 20°C — 1,14 г/см³, концентрация водородных ионов (рН) — 8,63, содержание сухого остатка — 49,0%, содержание свободного фенола — не более 10%. Полученная прессмасса высушивалась при температуре окружающего воздуха 60°C и относительной влажности его 12—16%.

Процесс прессования пластика производился при следующем режиме: температура прессования — 140°C, время выдержки под давлением и температурой — 1 мин на 1 мм толщины образца.

При изготовлении образцов с 30 и 15%-ным содержанием связующего давление прессования соответствовало 400 и 530 кг/см². При этих давлениях плотность готовых пластиков — 1,3 кг/см³. Для получения окрашенных пластиков к прессмассе добавлялась голландская сажа в количестве 1,5—2% от веса связующего.

Диэлектрические и физико-механические свойства изучались как на исходных образцах, так и на образцах, подвергнутых старению. Последнее осуществлялось в камере искусственного климата в атмосфере воздуха влажностью 85% под действием температуры 40°C и ультрафиолетового излучения, источником которого были

Значения удельного объемного ρ_V ,
 ρ_S , сопротивлений и пробивного

Состояние образца	Содержание		
	30		
	ρ_V , ОМ X CM	ρ_S , ОМ	$U_{пр.}$ кВ/мм
До старения	$4,87 \times 10^9$	$1,78 \times 10^{10}$	2,55
После старения	$4,48 \times 10^9$	$8,82 \times 10^9$	2,94

4 лампы ПРК-2 мощностью 375 ватт, расположенные на расстоянии 28 см от образцов. Процесс старения длился 50 час.

Исследования диэлектрических свойств материала выполнены по общепринятым стандартным методикам при температуре 20°C. Удельное объемное (ρ_V) и удельное поверхностное (ρ_S) сопротивления измерялись на тераомметре типа Е6-3 (МОМ-4).

При измерении использовались фольговые контакты (толщина алюминиевой фольги 15 мкм), притертые к образцам при помощи тонкого слоя конденсаторного масла. Образцы имели форму дисков диаметром 74 мм и толщиной 2—3 мм.

Экспериментальные данные ρ_V и ρ_S приведены в табл. 1. Анализ их показывает, что электрические характеристики (ρ_V , ρ_S) исследуемых пластиков зависят, во-первых, от процентного содержания связующего и, во-вторых, от наличия сажи в пластике. Уменьшение количества связующего в два раза обуславливает возрастание ρ_V и ρ_S на 1—2 порядка. Интересно, что наличие 1,5—2% голландской сажи при 30%-ном содержании связующего в пластике увеличивает ρ_V и ρ_S примерно на 1 порядок.

В процессе старения значения удельного объемного и удельного поверхностного сопротивлений для образцов с 15%-ным содержа-

нием связующего уменьшалось больше, чем для образцов с 30%-ным содержанием связующего.

Пробивное напряжение $U_{пр}$ определялось на приборе АМИ-60 (на частоте 50 гц) при скорости подачи напряжения 1 кв/сек. Напряжение, подаваемое на образец, измерялось при помощи электростатического киловольтметра, подключенного непосредственно к электродам.

Измерения показали, что пробивное напряжение с уменьшением количества связующего увеличивается. Оно достигает максимального значения для образцов с 30%-ным содержанием связую-

Таблица 1

удельного поверхностного
напряжения $U_{пр}$

Фенолоспиртов, %			С сажей и 30%-ным содержанием фенолоспиртов		
15					
ρ_V , ом×см	ρ_S , ом	$U_{пр}$, кв/мм	ρ_V , ом×см	ρ_S , ом	$U_{пр}$, кв/мм
$1 \times 10^{10} - 1 \times 10^{12}$	$10^{11} - 10^{12}$	3,42	$3,28 \times 10^{10}$	$1,14 \times 10^{11}$	4,42
$4 \times 10^9 - 4 \times 10^{10}$	$10^{10} - 10^{11}$	3,59	$8,1 \times 10^9$	$2,41 \times 10^{10}$	3,64

щего и добавкой 1,5—2% голландской сажи. В процессе старения пробивное напряжение несколько возрастает, исключение составляют образцы с сажей, для которых электрическая прочность уменьшалась почти на 1 кв/мм.

Таким образом, по значению удельного объемного, удельного поверхностного сопротивлений и электрической прочности исследуемые пластики не уступают таким электроизоляционным материалам, как мрамор, шифер, фибра, гетинакс [4].

Тот факт, что значения удельного объемного, удельного поверхностного сопротивлений и электрической прочности для пластиков с содержанием 30% связующего ниже тех же величин для пластиков с содержанием 15% связующего, можно объяснить большей электрической проводимостью первых, которая, в свою очередь, обусловлена большим содержанием воды в этих пластиках. Увеличение содержания воды в готовых пластиках обусловлено процессом конденсации фенолоспиртов при прессовании пластиков с последующим дополнительным образованием воды. Так как полученные пластики обладают хорошей влагостойкостью, то вода, образовавшаяся в процессе прессования, и вода, оставшаяся в компонентах пластиков, может длительное время содержаться в них. Изме-

стно, что небольшие изменения влажности некоторых материалов, в частности древесины, вызывают существенные изменения их электрических свойств [5, 6].

В процессе старения под действием температуры и ультрафиолетового излучения фенолформальдегидная смола [7] изменяет свои физические и химические свойства. В частности, эти изменения обусловлены тем, что под действием температуры и излучения в смоле происходит углубление процесса конденсации фенолоспиртов как между собой, так и со свободным фенолом. В результате этого процесса образуется вода и уменьшается концентрация несвязанных групп ОН. Но параллельно с этим протекает процесс деструкции компонентов материала.

По нашим предположениям незначительное изменение значений ρ_V и ρ_S пластиков (табл. 1) при их старении обусловлено двумя конкурирующими между собой процессами: углублением конденсации фенолоспиртов и деструкцией вещества. Что касается некоторого возрастания пробивного напряжения пластиков с 30- и 15%-ным содержанием связующего в процессе старения, то оно может быть частично объяснено следующим образом. Под действием температуры и ультрафиолетового излучения (основного фактора, вызывающего старение материала в нашем случае) процессы, о которых шла речь выше, протекают преимущественно в поверхностных слоях образцов. Поэтому, образовавшаяся вода в результате углубления конденсации фенолоспиртов будет частично испаряться. Это обусловит уменьшение электрической проводимости поверхностного слоя материала. Кроме того, уменьшению электрической проводимости поверхностного слоя материала способствует снижение концентрации несвязанных групп ОН. Деструкция же вещества будет играть противоположную роль. Таким образом, первый процесс должен вносить больший вклад в изменение электрической прочности материала, чем второй.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ были проведены на измерителе добротности типа Е9-4 в диапазоне частот от 50 кГц до 15 МГц.

Испытуемые образцы имели диаметр $50 \pm 0,5$ мм и толщину $2 \div 3$ мм. При измерении использовались фольговые контакты (толщина фольги 15 мкм), притертые к образцам с помощью тонкого слоя конденсаторного масла. Толщина слоя масла не превышала $0,02 \frac{1}{\epsilon}$ [8]. При измерении ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ учитывалась емкость монтажа и самой измерительной ячейки, а также краевые эффекты [8].

Зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты для исследуемых пластиков представлена на рис. 1 и 2, из которых следует, что ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ для образцов с 30%-ным содержанием связующего с увеличением частоты уменьшается, а в процессе старения они увеличиваются (только на частотах $5 \div 15$ МГц $\operatorname{tg} \delta$ остается прежним). Этот факт, ве-

роятно, объясняется тем, что в результате старения под действием ультрафиолетового излучения и температуры происходит окисление фенола и деструкция фенолформальдегидной смолы с образова-

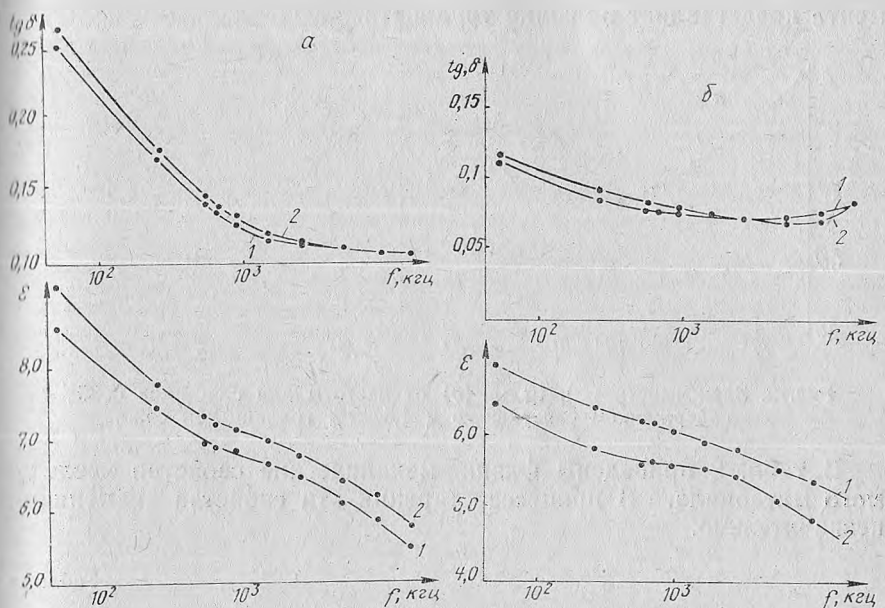


Рис. 1. Зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ от частоты для пластиков с 30%-ным (а) и 15%-ным (б) содержанием связующего: 1 — до старения; 2 — после старения.

нием кислородсодержащих полярных групп. Определенный вклад в увеличение ϵ и $\text{tg } \delta$ может вносить и деструкция вещества древесины. Значение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь для образцов с 15%-ным содержанием связующего (рис. 1, б) ниже, чем для образцов с 30%-ным содержанием связующего. Это частично можно объяснить меньшим содержанием воды и меньшей концентрацией несвязанных групп ОН в пластиках. Для пластиков с 15%-ным содержанием связующего ϵ в процессе старения уменьшается, что, по-видимому, обусловлено меньшим содержанием свободного фенола и фенолформальдегидной смолы, а значит, и меньшей концентрацией полярных групп, возникших в результате деструкции этих веществ. Поведение $\text{tg } \delta$ для образцов с 15%-ным содержанием связующего в результате старения сложнее, чем для образцов с 30%-ным содержанием связующего. На рис. 2 показана частотная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ для пластиков с 30%-ным содержанием связующего и 1,5—2%-ным содержанием голландской саж.

Компоненты, входящие в состав пластиков, представляют себе (за исключением воды) сложные комплексные соединения с явно выраженными дипольными свойствами [9]. Поэтому создание теории электропроводимости и полное объяснение данных эксперимента представляет большие трудности.

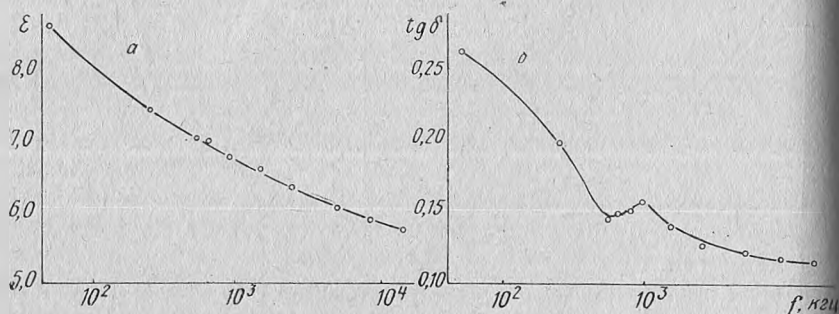


Рис. 2. Зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ (б) от частоты для пластиков с 30%-ным содержанием связующего и 1,5—2% голландской сажи.

В табл. 2 приведены физико-механические свойства исследуемого материала. В процессе старения эти свойства изменяются незначительно.

Таблица

Физико-механические свойства пластиков

Показатели	До старения		После старения	
	при содержании связующего, %			
	15	30	15	30
Предел прочности при: статическом изгибе, кг/см ²	800	655	738,8	609,1
ударном изгибе, кг · см/см ²	7,3	5,5	7,3	5,1
сжатия, кг/см ²	1200	1370	1152,4	1209,1
Число твердости, кг/мм ²	29	32	26,2	26,8
Водопоглощение за 24 часа, %	1,0	0,5	1,6	0,8
Маслостойкость, %	—	0,32	—	0,36

Полученные результаты исследований показывают, что композиционные древесные пластики на основе фенолоспиртов обладают сравнительно хорошими диэлектрическими свойствами. Хороши

физико-механические свойства, высокая водостойкость и масло-стойкость позволят им найти широкое применение в электротехнической промышленности в качестве не только конструкционных, но и электроизоляционных материалов.

Процессы старения этих пластиков протекают не интенсивно, со сравнительно малыми изменениями физико-механических и диэлектрических свойств.

Литература

- [1] Перспективы фундаментального исследования древесины. Сб. мат. Междунар. коллоквиума. Братислава, 1963. [2] А. Н. Минин, В. П. Савиных. Свойства композиционных древесных пластиков, полученных на различных фенолформальдегидных смолах. Тезисы Всесоюз. сов. Рига, 1968. [3] В. П. Савиных. Композиционный древесный пластик на основе фенолоспиртов. Мат. науч.-техн. конф. Белорусск. технол. ин-та. Минск, 1969. [4] Н. И. Богородицкий, В. В. Пасынков, В. М. Тареев. Электрические материалы. М., 1961. [5] R. Keytwerth, D. Noack. Über den höherer Temperaturen auf die elektrische Holzfeuchtigkeitsmessung nach dem Widerstandsprinzip, Holz als Roh und Werkstoff, 1956, 14, 5. [6] В. М. Спиридонов. Влияние гигроскопической влаги, содержащейся в древесине на ее электропроводность. Сб. науч. работ Белорусск. технол. ин-та, сер. общетехн., в. 3, Минск, 1966. [7] Н. Я. Кестельман. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении. М., 1968. [8] Ф. Эме. Диэлектрические измерения. М., 1967. [9] L. Pungs. Holz als Dielektrikum im Hochfrequenzfeld, RTZ, 1954. AZS, № 13.