

ТЕРМОРЕАКТИВНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ «МОНОЛИТ-1» КЛАССА НАГРЕВОСТОЙКОСТИ Н

Окнин Н.С., Маслов В.А., Астафьев В.В.

Известно, что высоковольтная изоляция типа «Монолит-1» класса нагревостойкости F (155°C), изготавливаемая способом вакуумнагнетательной пропитки с использованием эпоксиангидридного компаунда ПК-11, имеет высокие диэлектрические свойства [1]. Компаунд отверждается в системе изоляции при повышенной температуре и давлении, при этом изделие находится непосредственно в массе пропиточного компаунда. Высокие характеристики достигаются благодаря тому, что усадка компаунда, вошедшего в изоляцию, в процессе его полимеризации компенсируется дополнительной порцией компаунда, поступающей извне под действием избыточного давления. Способ изготовления изоляции по технологии «Монолит-1» является достаточно дорогостоящим и применяется для ответственных случаев, например, при изготовлении стержней турбо- и гидрогенераторов. Для этих целей возникает в ряде случаев необходимость применения пропиточных компаундов класса нагревостойкости Н (180°C). Существующие отечественные пропиточные компаунды, позиционируемые на этот класс нагревостойкости, типа ЭЛПЛАСТ-180ИД, ЭЛПЛАСТ-220ИД, ЭЛКОМ ПК-21, КП-200, КП-303 являются малоприспособными из-за высоких диэлектрических потерь при температуре 180°C [2]. Кроме диэлектрических потерь, которые оцениваются величиной тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), признаком пригодности компаунда для изготовления высоковольтной изоляции является малая величина его усадки при отверждении. Например, для эпоксидного компаунда марки ПК-11 величина усадки меньше 2%. Вышеперечисленные нагревостойкие компаунды класса Н имеют усадку больше 2%. Из зарубежных компаундов этому требованию удовлетворяет компаунд DOLFON CC 118/LV [2], для которого усадка составляет 0,5%, но он имеет величину удельного объёмного электрического сопротивления $\rho_v \leq 2 \cdot 10^7$ Ом·м при 180°C, то есть, он представляет собой при этой температуре полупроводник.

Для высоковольтной изоляции класса нагревостойкости Н наиболее близко подходит эпоксиизоцианатный компаунд (ЭПИК) [3], который имеет высокие диэлектрические характеристики. Данная статья посвящена оптимизации технологии изготовления высоковольтной изоляции по системе «Монолит-1» с использованием этого компаунда.

Основным компонентом ЭПИК является полиизоцианат (ПИЦ). Для отверждения ПИЦ подобран селективный катализатор, нелетучий в вакууме и при повышенной (120°C) температуре. Компаунд, полученный отверждением ПИЦ в присутствии катализатора, образует очень жёсткую структуру. Для его пластификации вводится эпоксидиановая смола

(ЭД), которая, вступая в реакцию с ПИЦ [4], образует оксазолидиноновые циклы и этим эластифицирует отверждённую полимерную матрицу. Количество ЭД ограничивалось отсутствием снижения уровня электрических свойств отверждённого компаунда.

Определённую трудность представляло введение катализатора в исходную смесь смол из-за его плохой растворимости. Введение катализатора в разогретую смесь смол или в одну из них оказалось невозможным из-за его высокой реакционной способности. Для растворения катализатора был подобран инертный нелетучий компонент, который явился к тому же дополнительным пластификатором компаунда. Растворённый при нагревании катализатор после охлаждения раствора не выпадал в осадок. Раствор катализатора вводился в подогретую смесь смол непосредственно перед пропиткой.

Использование смолы ПИЦ требует соблюдения определённых условий. В исходном состоянии ПИЦ представляет собой достаточно низковязкую тёмно-коричневую жидкость, при комнатной температуре её вязкость составляет примерно 45 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм). В процессе хранения при нормальных условиях на поверхности смолы достаточно быстро образуется плёнка – результат взаимодействия смолы с влагой воздуха. Для исключения этого процесса смолу ПИЦ хранили в герметичной таре под неглубоким вакуумом. Часть ПИЦ, необходимую для приготовления компаунда, подвергали глубокому вакуумированию способом закачки тонкой струёй в ёмкость, находящуюся под остаточным давлением $0,7 \pm 0,5$ мм рт. ст. при температуре 55-60⁰С.

Температура пропитки изоляции компаундом ЭПИК составляла 30-35⁰С и была выбрана из условия достижения вязкости порядка 30 с по вискозиметру ВЗ-246, определённой из зависимости вязкости компаунда от температуры (рис.1).

По литературным данным [4,5] все компоненты эпоксиизоцианатного компаунда, за исключением пластификатора, с той или иной скоростью взаимодействуют друг с другом с образованием твёрдых или смолообразных продуктов. При этом в одних сочетаниях компонентов процессы проходят селективно без выделения газообразных продуктов, а в других возможно образование твёрдых вспененных материалов. Полностью готовый компаунд ЭПИК имеет срок хранения при комнатной температуре около 5-6 ч (нарастание вязкости до 50-60 с по ВЗ-246) и отверждается при нагревании с образованием монолитного образца без газообразных включений. С учетом вышесказанного ЭПИК готовился непосредственно перед проведением вакуумнагнетательной пропитки.

Для изготовления изоляции по системе «Монолит-1», когда отверждение изоляции осуществляется непосредственно в массе пропиточного компаунда под давлением, желательно, чтобы начальный период отверждения до момента желирования проходил доста-

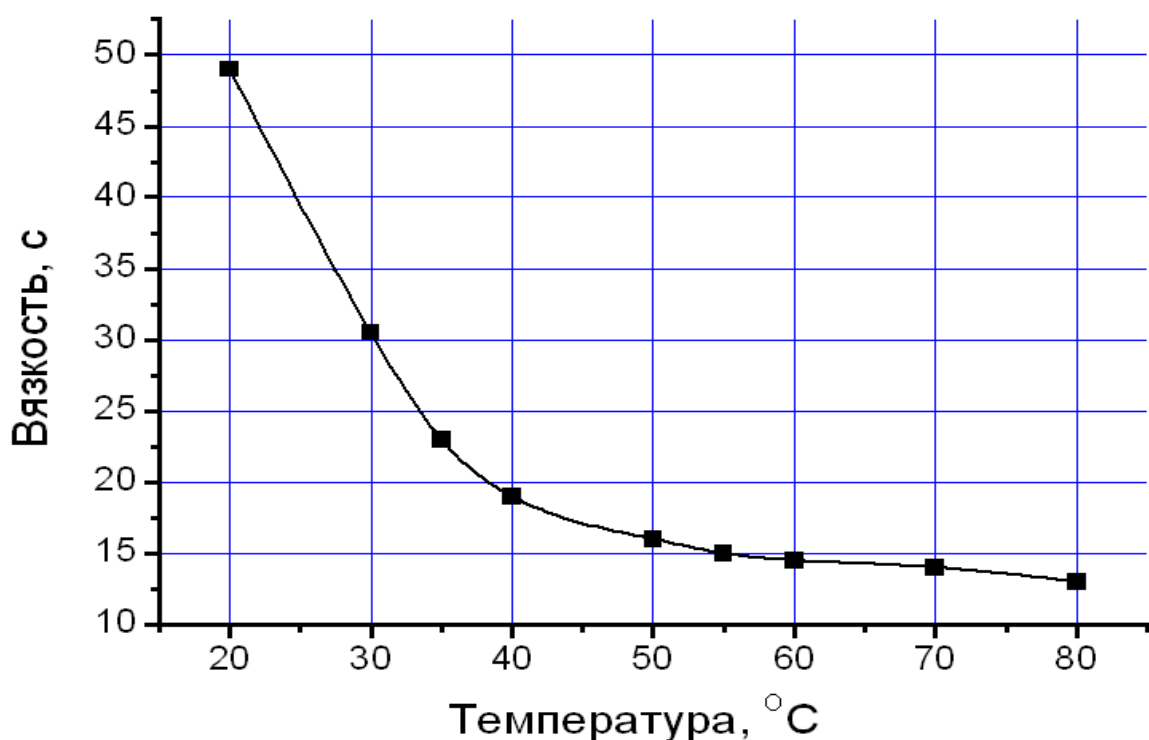


Рис. 1. Зависимость вязкости компаунда ЭПИК от температуры.

точно быстро и при более низкой температуре, но при этом процесс пропитки изоляции должен быть полностью завершён. По опыту работы с изоляцией «Монолит-1» на основе эпоксидного компаунда ПК-11 качественная пропитка стеклослюдинитовой изоляции толщиной 2,0-3,0 мм проходила за 2-3 ч при остаточном давлении не выше 0,5 мм рт. ст. на первой стадии, избыточном давлении 8 атм на второй стадии и вязкости компаунда 25-30 с. При этих условиях срока жизни ЭПИК, определенного ранее, достаточно для проведения пропитки.

На модельных образцах компаунда ЭПИК было установлено, что желирование при температуре 80°C наступает в течение 5-6 ч. Оптимизация режимов запечки образцов изоляции, пропитанных компаундом ЭПИК, осуществлялась с учётом этих данных.

В качестве изоляционной основы использовалась стеклослюдинитовая лента ЛСКН-160ТТ. Эта лента представляет собой комбинацию слюдинитовой бумаги, покрытой с двух сторон стеклотканевыми подложками, которые приклеены к бумаге небольшим количеством каучука. В ленту, как правило, введён ускоритель марки УП-0628. Необходимо было проверить совместимость изоляционной основы из этой ленты с компаундом ЭПИК. Вообще, проверка совместимости пропиточного компаунда и изоляционной основы является важным моментом при разработке любого вида термореактивной изоляции. В данном случае необходимо было проверить совместимость компаунда ЭПИК с веществами, содержащимися в ленте ЛСКН-160ТТ, такими как замасливатель стекло

лент; каучук, ускоритель УП-0628. Из перечисленных веществ ускоритель является наиболее активным компонентом.

Для выявления влияния ускорителя УП-0628 на свойства разрабатываемой изоляции были проведены два опыта. В первом опыте ускоритель был введён непосредственно в компаунд вместо катализатора. Отверждение компаунда при температуре 80⁰С прошло с образованием пузырей по всему объёму образца. Во втором опыте компаундом марки ЭПИК была пропитана изоляция, образованная намоткой ленты ЛСКН-160ТТ, содержащей ускоритель УП-0628. Изоляция, запечённая по ступенчатому режиму, оказалась некачественной – имела «глухой» звук при простукивании, являющийся следствием образовавшихся пустот, большой прирост величины $\text{tg}\delta$ (около 10%) и низкую электрическую прочность – ниже 20 МВ/м. В дальнейшем во всех опытах использовалась лента ЛСКН-160ТТ, не содержащая ускоритель.

Исследование режима запечки изоляции, пропитанной компаундом ЭПИК, осуществлялось с учётом рекомендаций разработчика компаунда - по ступенчатому режиму с таким расчётом, чтобы начальная стадия отверждения наиболее полно проходила при достаточно низкой температуре, когда образуется более плотная упаковка полимерной матрицы. Для этой цели определялась тангенсограмма процесса отверждения изоляции макетов, пропитанных вакуумнагнетательным способом компаундом ЭПИК при температуре 30-35⁰С. Типичная тангенсограмма приведена на рис. 2

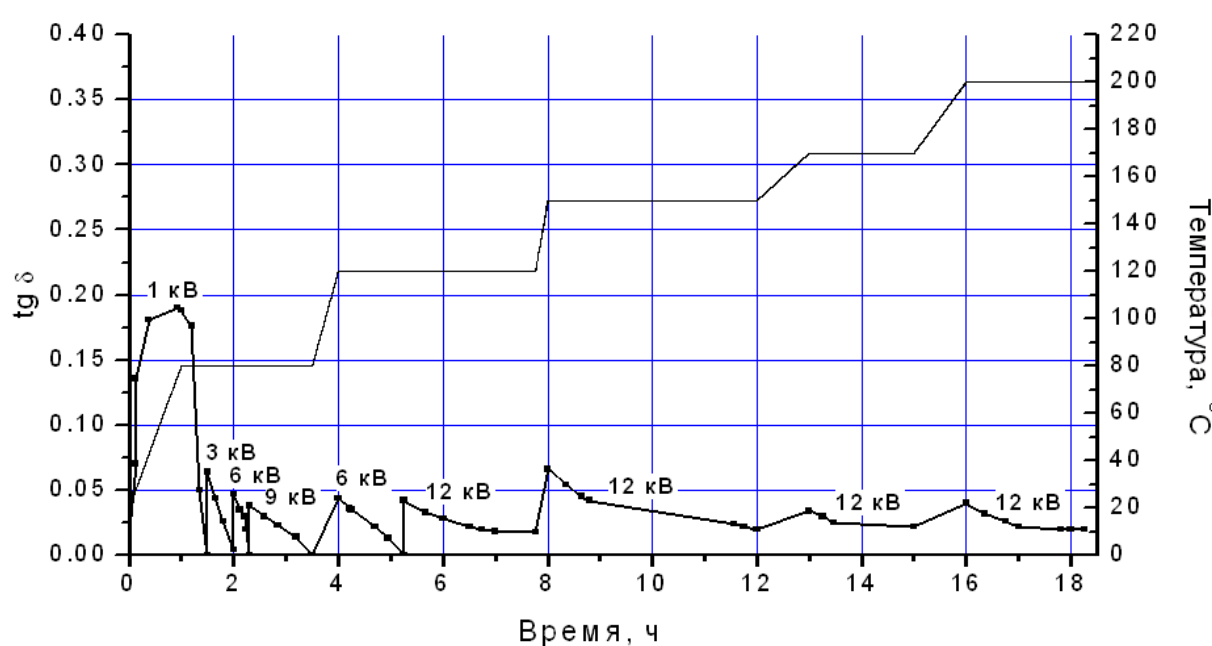


Рис. 2. Тангенсограмма процесса отверждения макета.

При снятии тангенсограммы в начальный период на макет подавалось небольшое испытательное напряжение, равное 1 кВ, при котором не происходил пробой изоляции. При достижении величины $\text{tg}\delta$ минимальных значений испытательное напряжение повышалось, обычно это были ступени 3, 6, 9, 12 кВ. Температуру также поднимали ступенчато - 80, 120, 150, 170, 200⁰С. По тангенсограммам можно было определить необходимое время выдержки макета при каждой температуре. Оно составляло от двух до четырех часов. Судя по интенсивности изменения $\text{tg}\delta$, основной процесс отверждения проходит при 80-120⁰С. Как видно по рис.2 значения $\text{tg}\delta$ при температуре 200⁰С стабилизировались на уровне 2% при напряжении 12 кВ (напряженность 6 МВ/м), что является отличным результатом для высоковольтной изоляции.

Для изоляции монолит, изготавливаемой из непропитанной стеклослюдяной ленты, определенное значение для свойств готовой изоляции имеет температура сушки макетов перед пропиткой компаундом. По опыту работы с изоляцией «Монолит-2» установлено, что высокие диэлектрические свойства готовой изоляции получаются при условии предварительной термической сушки при температуре равной или даже несколько больше, чем максимальная температура запечки изоляции. Это связано с тем, что стеклослюдяная лента в исходном состоянии содержит до 1% летучих – воду и остатки растворителя. Слюдяная бумага содержит как адсорбированную воду, так и кристаллогидратную [1]. Последняя выходит из бумаги вплоть до 400-450⁰С. Если изоляцию сушить при более низкой температуре по сравнению с максимальной температурой запечки, то при отверждении может произойти некоторое выделение газообразных продуктов, которое приведёт к нарушению монолитности изоляции.

Было проведено две серии опытов. В первой серии предварительная сушка макетов изоляции проводилась в интервале температур 120-200⁰С в течение 12 ч. Для сравнения был испытан образец, не подвергавшийся предварительной сушке. Критерием оценки монолитности изоляции служили изменения $\text{tg}\delta$ в зависимости от напряжения. Поскольку значения $\text{tg}\delta$ изготовленной изоляции оказались низкими, то измерения $\text{tg}\delta$ осуществлялись при напряжениях 3-15 кВ, и иногда при 3-21 кВ. Данные представлены в табл. 1. Как видим, увеличение температуры предварительной сушки макетов приводит к стабильному снижению диэлектрических потерь, как при комнатной температуре, так и при 180⁰С

Вторая серия макетов испытывалась после предварительной сушки при температурах 200 – 300⁰С и максимальных температурах отверждения 200 – 240⁰С. На этой серии макетов проверялось также влияние на электрические характеристики дополнительной термообработки при повышенных температурах (табл.2).

Таблица 1 . Зависимость tgδ от температуры предварительной сушки макетов.

Режим запечки	Температура измерения, °С	Напряжение измерения, кВ	Тангенс угла диэлектрических потерь, tg δ			
			Температура сушки, °С			
			20	120	160	200
80°С – 6 ч	20	≤6	0,001	0,001	0,001	0,001
120°С – 4 ч		9	0,0143	0,0125	0,0128	0,0130
150°С – 2 ч		12	0,0234	0,0215	0,0196	0,0172
170°С – 2 ч		15	0,0292	0,0256	0,0205	0,0192
180°С – 2 ч	180	≤6	0,001	0,001	0,001	0,001
		9	0,0197	0,0143	0,0118	0,0037
		12	0,0310	0,0234	0,0183	0,0120
		15	0,0375	0,0319	0,0297	0,0278

Обе серии испытаний показали, что изоляция ЭПИК имеет низкие значения tgδ при достаточно высоких температурах (180-200°С), и что режим изготовления изоляции, при котором температура предварительной сушки изоляции должна быть не ниже температура запечки, является верным. Для полностью отверждённой изоляции значения tgδ начинают значительно возрастать только при температуре выше 220°С, то есть, изоляция ЭПИК имеет значительные запасы по устойчивости к воздействию высоких температур.

Дополнительная термообработка макетов при температуре 220°С в течение 12 ч привела к ещё большему снижению диэлектрических потерь. Эти испытания показали также, что температура предварительной сушки 300°С является избыточной и несколько ухудшает электрические характеристики макетов. Ухудшение характеристик было отмечено и после дополнительной термообработки макетов при температуре 240°С. Визуальное обследование макетов показало, что в этом случае под поверхностным слоем изоляции появляются пятна, свидетельствующие об его частичном отслоении. Очевидно, проходят дополнительные процессы термодеструкции, которые, скорее всего, связаны с разложением остатков каучука, замасливателя, выделением кристаллогидратной воды. Начало термодеструкции отвержденного компаунда ЭПИК по нашим и литературным [4] данным наблюдается при температурах выше 320-350°С.

Следует отметить, что тангенс угла диэлектрических потерь на полученной системе изоляции измеренный при 260°С составляет 20-25%, в то время как такого же уровня диэлектрических потерь компаунды, упомянутые в начале статьи, достигают уже к температурам 150-170°С, то есть практически на 100°С ниже.

На основании полученных результатов был выбран следующий режим изготовления изоляции ЭПИК по системе «Монолит-1»: предварительная сушка – 200-220°С 16 ч; запечка – 90°С – 6 ч, 120°С – 4 ч, 170°С – 2 ч, 200°С – 2 ч, 220°С – 2 ч. Согласно этому режиму была

Таблица 2. Зависимость tgδ от температуры предварительной сушки макетов и дополнительной термообработки.

Режим запечки	Температура измерения, °С	Напряжение измерения, кВ	Тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ			
			Температура сушки, °С			
			200°С, 12 ч	250°С, 12 ч	300°С, 12 ч	
90°С – 6 ч 120°С – 4 ч 150°С – 4 ч 170°С – 4 ч 200°С – 2 ч	20	≤12	<0,001	<0,001	<0,001	
		15	0,0055	0,004	<0,001	
		18	-	-	<0,001	
		21	-	-	0,0035	
	180	≤6	<0,001	<0,001	<0,001	
		9	0,013	0,011	0,011	
		12	0,019	0,018	0,018	
	200	15	0,025	0,024	0,027	
		3	0,019	<0,001	<0,011	
		6	0,051	0,016	0,034	
		9	0,056	0,028	0,045	
	200	12	0,058	0,035	0,052	
15		0,065	0,044	0,059		
Дополнительная термообработка 220°С – 3 ч		200	3	<0,001	<0,001	<0,001
			6	0,012	0,011	0,014
	9		0,021	0,024	0,030	
	12		0,029	0,028	0,040	
	15		0,036	0,034	0,046	
Дополнительная термообработка 220°С – 9 ч	200	≤6	<0,001	<0,001	<0,001	
		9	<0,001	<0,001	0,002	
		12	0,004	<0,001	0,015	
		15	0,013	0,010	0,026	
Дополнительная термообработка 220°С – 6 ч 240°С – 6 ч	200	≤6	<0,001	<0,001	<0,001	
		9	0,011	0,011	0,017	
		12	0,021	0,022	0,033	
		15	0,033	0,035	0,062	
	220	3	<0,001	<0,001	<0,001	
		6	<0,001	0,001	0,006	
		9	0,014	0,015	0,031	
		12	0,025	0,029	0,053	
		15	0,038	0,046	0,083	
	240	3	0,025	0,032	0,059	
		6	0,050	0,064	0,094	
		9	0,062	0,077	0,113	
		12	0,066	0,087	0,125	
		15	0,074	0,095	-	
	260	3	0,087	0,108	0,141	
		6	0,137	0,158	0,187	
9		0,156	0,186	0,216		
12		0,178	0,200	0,236		
15		0,205	0,215	0,261		

изготовлена контрольная партия макетов, изоляционная основа которых была образована намоткой 6 слоёв ленты ЛСКН-160ТТ в полнахлёста. Измеренные значения $\text{tg}\delta$ изоляции макетов в температурном диапазоне 20 - 220⁰С приведены в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры

Температура, °С	$\text{tg}\delta$		
	Напряжение измерения, кВ		
	6	9	12
20	<0,001	<0,001	<0,001
130	<0,001	0,008	0,012
155	<0,001	0,005	0,012
180	<0,001	0,007	0,015
200	<0,001	0,009	0,020
220	0,01	0,041	0,092

Среднее значение электрической прочности изоляции при комнатной температуре составили 32 МВ/м. Судя по характеристикам самого компаунда можно ожидать, что электрическая прочность изоляции при температурах 180-200⁰С окажется также высокой.

Таким образом, показана возможность создания системы изоляции типа «Монолит-1» на основе эпоксиизоцианатного компаунда ЭПИК, обладающей высокими электрическими характеристиками вплоть до 200-220⁰С.

Технологические параметры проведения процесса вакуумнагнетательной пропитки и дальнейшая запечка изоляции могут варьироваться в зависимости от конструкции и габаритов изделия.

Литература

1. Справочник по электротехническим материалам т.1, 2 / Под ред. Ю.В. Корицкого – М.: Энергия, 1974.
2. Маслов В.А., Окнин Н.С., Гроздов А.Г., Панов А.А. Пропиточные компаунды класса нагревостойкости Н-С // Электротехника, 2009, № 11, С. 32-38
3. Маслов В.А., Гроздов А.Г., Окнин Н.С., Панов А.А., Пацино А.В. Электроизоляционный пропиточный эпоксиизоцианатный компаунд // Электротехника, 2010, №10, с.17-21
4. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишный В.Н., Мацоян С.Г. - Политриазины. Изд. АН АССР, Ереван, 1987
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ.; под ред. Н.В. Александрова – М.: Энергия, 1973