

СТАТЬИ

УДК 678

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ****Павлычева Е.А.***ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»,
Москва, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

В данной работе представлены результаты разработки полимерной композиции для получения композиционных материалов с улучшенными диэлектрическими характеристиками и пониженным водопоглощением. Данная полимерная композиция разработана для создания диэлектрических изделий и покрытий в различных отраслях промышленности, при производстве техники и оборудования, в том числе работающих во влажной среде и при температурах до 150 °С. Полимерная композиция включает в себя эпоксидную смолу в качестве основы и полиэтиленполиамин в качестве отвердителя. Введение в состав композиции в качестве наполнителя полых стеклянных микросфер в количестве 10–40 мас. ч. позволяет уменьшить диэлектрические потери. Наполнение композиции оксидом алюминия в количестве 5–15 мас. ч. улучшает стабильность диэлектрических характеристик. Введение в состав полимерной композиции полиметилфенилсилоксана в количестве 10–60 мас. ч. уменьшает водопоглощение и улучшает диэлектрические характеристики. Все введенные добавки способствуют повышению термостойкости материалов и изделий на основе разработанной композиции. Исследования физико-технических свойств образцов получаемого материала и их сравнительная оценка с близким по области применения и составу полимерным композиционным материалом показали, что использование данной композиции позволяет значительно улучшить диэлектрические характеристики покрытий и изделий, снизить их водопоглощение и улучшить их термостойкость.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, эпоксидная смола, полиметилфенилсилоксан, полые стеклянные микросферы, оксид алюминия, диэлектрическая проницаемость, термостойкость

**DEVELOPMENT OF POLYMER COMPOSITION FOR OBTAINING MATERIALS
AND PRODUCTS WITH IMPROVED DIELECTRIC CHARACTERISTICS****Pavlycheva E.A.***I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

This paper presents the results of the development of a polymer composition for the production of composite materials with improved dielectric characteristics and reduced water absorption. This polymer composition is designed to create dielectric products and coatings in various industries, in the production of machinery and equipment, including those working in a humid environment and at temperatures up to 150 °C. The polymer composition includes epoxy resin as a base and polyethylene polyamine as a hardener. The introduction of hollow glass microspheres into the composition as a filler in the amount of 10-40 wt.h. allows to reduce dielectric losses. Filling the composition with aluminum oxide in an amount of 5-15 wt.h. improves the stability of the dielectric characteristics. The introduction of polymethylphenylsiloxane into the polymer composition in an amount of 10-60 wt.h. reduces water absorption and improves dielectric characteristics. All introduced additives contribute to increasing the heat resistance of materials and products based on the developed composition. Researches of the physical and technical properties of the samples of the material being produced and their comparative evaluation with a polymer composite material similar in scope and composition have shown that the use of this composition can significantly improve the dielectric characteristics of coatings and products, reduce their water absorption and improve their heat resistance.

Keywords: polymer composite materials, epoxy resin, polymethylphenylsiloxane, hollow glass microspheres, aluminum oxide, permittivity, heat resistance

В настоящее время полимерные композиционные материалы за счет уникального сочетания своих свойств нашли самое широкое применение в различных отраслях промышленности. Одним из основных преимуществ полимерных композиционных материалов является не только возможность объединять преимущества различных материалов при их использовании в качестве наполнителей и связующих, но и большое разнообразие применяемых полимерных материалов при широких возможностях их сополимеризации. Дополнительным важ-

ным преимуществом полимерных композиционных материалов является высокая адгезия полимеров к большинству материалов, что повышает прочность их связи как с наполнителем, так и с различными поверхностями при использовании композиционных материалов в качестве покрытий различного назначения. Изменяя количественный и качественный состав полимерных композиционных материалов, можно получить заданный набор эксплуатационных характеристик и их численных значений, что практически неограниченно

расширяет область применения получаемых материалов и изделий и обеспечивает им преимущество перед другими материалами и изделиями, применяемыми в данных областях.

На сегодняшний день наиболее широко в качестве связующих применяют реактопласты [1–3], а в качестве наполнителей минеральные, стеклянные, углеродные или древесные материалы в форме дисперсных частиц или волокон [4–6], применяя получаемые композиционные материалы и изделия в первую очередь в производстве конструкционных и теплоизоляционных материалов и изделий или для получения изоляционных покрытий в электротехническом и транспортном машиностроении, приборостроении, строительстве [1, 2, 7]. Большой интерес представляют полимерные композиционные материалы на основе неорганических микросфер и реактопластичных связующих, что обусловлено их низкой удельной плотностью, высокими значениями механической прочности, теплофизических, диэлектрических, физико-механических и др. свойств [8, 9].

Используемые полимерные диэлектрические композиции на основе полимерных связующих обладают хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, однако некоторые характеристики разработанных на их основе материалов и покрытий не всегда соответствуют требованиям современной техники. Так, при использовании эпоксидных смол в качестве связующего, в процессе эксплуатации изделий и покрытий наблюдается определенная нестабильность диэлектрических характеристик, связанная с наличием достаточно большого количества имеющихся у них полярных групп, что приводит к определенной гидрофильности [10]. Для устранения этого недостатка полимерные композиции модифицируют кремнийорганическими соединениями [8, 11, 12], при этом значительно повышается их термическая устойчивость.

Целью данного исследования является разработка полимерной композиции на основе эпоксидной смолы для получения материалов и изделий с повышенными диэлектрическими свойствами, хорошей термостойкостью до 150 °С и низким водопоглощением.

Материалы и методы исследования

Для получения диэлектрической полимерной композиции была использована эпоксидная смола марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 с массовой долей эпоксидных групп 20–22,5%, динамической вязкостью 13–20 Па·с при $T = 25 \pm 0,1$ °С. Для отвер-

ждения эпоксидной смолы применялся полиэтиленполиамин (ПЭПА), изготовленный по ТУ 2413-214-00203312-2002.

В качестве наполнителя в полимерной композиции использовались полые стеклянные микросферы (ПСМ) марки МСО-А9, изготовленные по ТУ 6-11-367-75 и представляющие собой инертные, сферические частицы, наполненные воздухом. Средний размер ПСМ 30–40 мкм, плотность 240–370 кг/м³. Кроме полых стеклянных микросфер в качестве наполнителя использовался оксид алюминия (Al₂O₃) марки ГК-2 по ГОСТ 30559-98. В качестве кремнийорганической добавки применялся полиметилфенилсилоксан (ПМФС) по ТУ 2228-277-05763441-99.

Образцы диэлектрических материалов были получены по следующей технологии: в эпоксидную смолу, согласно исследуемым рецептурам, поочередно вводили полиметилфенилсилоксан, полые стеклянные микросферы, оксид алюминия и отвердитель ПЭПА. Композиции тщательно перемешивались до достижения однородности и заливались в форму для сушки в течение 24 ч при температуре 25 °С.

Исследование термостойкости полученных образцов было проведено методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов TGA-400. Водопоглощение определялось по набору массы при насыщении образцов водой в течение 24 ч при 25 °С. Диэлектрическая проницаемость исследована волноводным методом на измерительном комплексе, состоящем из прецизионной измерительной линии Р1-20, перестраиваемого генератора МЗ1102-1 на диоде Ганна (8–11 ГГц), ферритового вентиля и отрезка волновода стандартного сечения 10x23 мм.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе эпоксидная смола и полиэтиленполиамин являлись основой полимерной композиции и их количество для всех экспериментов оставалось неизменным. Три добавки вводились в состав композиции (табл. 1).

Таблица 1

Составы разработанных композиций, мас. ч.

№ состава	ЭД-20	ПЭПА	ПСМ	Al ₂ O ₃	ПМФС
1	100	10	10	5	10
2	100	10	40	10	60
3	100	10	20	15	30

Таблица 2

Физико-технические характеристики образцов

№ состава	Водопоглощение через месяц после отверждения за 24 ч, %	Термостойкость, потеря массы при 150°С, %	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ¹⁰ Гц
1	0,65	2,4	2,64
2	0,53	1,7	2,12
3	0,50	2,1	2.32

Физико-технические характеристики образцов, полученных на основе указанных выше составов полимерных композиций, представлены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что использование в полимерной композиции в качестве наполнителя полых стеклянных микросфер позволяет повысить диэлектрические характеристики композиции и, в частности, уменьшить диэлектрические потери. Это происходит за счет создания дискретной из-за наличия воздушных полостей внутри полых стеклянных микросфер пространственной решетки, препятствующей распространению электрического разряда по объему полимерного материала. Кроме того, воздушные полости внутри стеклянных микросфер способствуют снижению плотности материала и уменьшают его теплопроводность, что способствует повышению термостойкости за счет снижения теплового потока в объеме материала. В то же время воздушные полости внутри полых стеклянных микросфер являются изолированными, а следовательно, не приводят к повышению водопоглощения материала и покрытий на его основе.

В ходе выполнения работы также установлено, что при содержании полых стеклянных микросфер в полимерной композиции менее 10 мас. ч. диэлектрические характеристики практически не изменяются. При содержании полых стеклянных микросфер в полимерной композиции более 40 мас. ч. не наблюдается дальнейшего улучшения диэлектрических характеристик, происходит нарастание вязкости полимерной композиции, что существенно затрудняет равномерное распределение наполнителя по объему и, как следствие, приводит к нестабильности диэлектрических свойств полученных композиционных материалов.

Использование в качестве наполнителя в разработанных рецептурах оксида алюминия приводит к повышению диэлектрических характеристик полученных материалов, улучшению стабильности диэлектрических характеристик и умень-

шению электрических потерь. Кроме того, введение оксида алюминия способствует повышению термостойкости получаемого композиционного материала. Влияние оксида алюминия на свойства получаемого композиционного материала связано с высоким напряжением пробоя, низкой диэлектрической проницаемостью и высокой термостойкостью данного компонента полимерной композиции.

В то же время при содержании оксида алюминия менее 5 мас. ч. диэлектрические характеристики изделия практически не изменяются, при содержании оксида алюминия более 15 мас. ч. происходит нарастание вязкости полимерной композиции, что существенно затрудняет равномерное распределение наполнителя по объему и, как следствие, приводит к нестабильности диэлектрических свойств материала.

Добавление в состав полимерной композиции полиметилфенилсилоксана позволяет получить более гомогенизированную композицию с равномерным распределением полых стеклянных микросфер по всему объему и, как следствие, получить более равномерное распределение поля диэлектрической проницаемости композиции. Кроме того, полиметилфенилсилоксан повышает термостойкость отвержденной композиции за счет высокой энергии связи Si-O [13] и уменьшает водопоглощение за счет высоких гидрофобных характеристик, обеспечиваемых ориентацией функциональных групп у атомов кремния таким образом, что неполярные углеводородные фрагменты ориентированы в стороны от поверхности композиционного материала [8].

В то же время при содержании полиметилфенилсилоксана в композиции более 60 мас. ч. не наблюдается дальнейшего уменьшения водопоглощения и повышения термостойкости, происходит ухудшение прочностных характеристик. При введении полиметилфенилсилоксана менее 10 мас. ч. водопоглощение и термостойкость композиции практически не изменяются.

Таблица 3

Сравнительная оценка технических характеристик разработанного и известного диэлектрических материалов

Наименование показателя	Значение	
	Известного	Разработанного
Водопоглощение через месяц после отверждения за 24 ч, %	0,72	0,50–0,65
Термостойкость, потеря массы при 150 °С, %	–	1,7–2,4
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ¹⁰ Гц	3,2–3,3	2,12–2,64

Для оценки физико-технических свойств разработанного диэлектрического материала была проведена его сравнительная характеристика с известным и близким по составу диэлектрическим материалом, содержащим в качестве связующего 74,3–82,8 мас.% эпоксидной смолы, а в качестве наполнителей – 5,7–12,5 мас.% полых стеклянных микросфер и двуокись титана [14]. Результаты сравнительной оценки представлены в табл. 3.

Из таблицы видно, что у разработанного диэлектрического композиционного материала представленные технические характеристики лучше, чем у известного. Таким образом, разработанный полимерный композиционный материал обладает пониженной диэлектрической проницаемостью, более низким водопоглощением и хорошей термостойкостью.

Заключение

В результате выполнения исследований был разработан состав полимерной композиции, включающий эпоксидную смолу в качестве связующего, полиэтиленполиамин в качестве отвердителя, полиметилфенилсилоксан в качестве добавки для снижения водопоглощения и повышения диэлектрических характеристик, полые стеклянные микросферы и оксид алюминия в качестве наполнителей для повышения диэлектрических характеристик. Кроме того, все три добавки, вводимые в состав полимерной композиции на основе эпоксидной смолы и отвердителя повышают термостойкость получаемого композиционного материала.

В результате проведенных экспериментов установлено, что для получения композиционного материала с высокими физико-техническими характеристиками на 100 мас. ч. эпоксидной смолы и 10 мас. ч. отвердителя возможно введение 10–40 мас. ч. полых стеклянных микросфер, 5–15 мас. ч. оксида алюминия и 10–60 мас. ч. полиметилфенилсилоксана.

При сравнении образцов разработанного композиционного материала с известным и близким ему по составу диэлектрическим

материалом установлено, что у разработанного материала более низкие значения диэлектрической проницаемости и водопоглощения в сочетании с высокой термостойкостью при 150 °С.

Следовательно, разработанная полимерная композиция может применяться для создания диэлектрических изделий и покрытий в различных отраслях промышленности, при производстве техники, приборов и оборудования, в том числе работающих во влажной среде и при температурах до 150 °С. Возможно применение данной композиции для получения радиопрозрачных покрытий и изделий приемопередающих радиотехнических комплексов для авиакосмической, морской, сухопутной техники, а также в радиотехнике и, в частности, в производстве линзовых антенн.

Список литературы

1. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7. С. 29–37.
2. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Научное обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 96–114.
3. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58. № 1. С. 3–15.
4. Колосова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Теплоизоляционный композиционный материал на основе древесных и полимерных отходов // Экология и промышленность России. 2020. № 2. С. 28–33.
5. Атясова Е.В., Блазнов А.Н. Гибридные полимерные композиционные материалы. Ч. 1. Состав и свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 11. С. 23–31.
6. Распопов Л.Н., Матковский П.Е. Древесно-минерально-полимерные композиционные материалы // Пластические массы. 2010. № 7. С. 55–62.
7. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ. 2013. № 8. С. 3.
8. Павлычева Е.А. Разработка защитного полимерного покрытия с высокими гидрофобными и адгезионными свойствами // Инженерный вестник Дона. 2020. № 5. С. 33.
9. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Междуна-

родный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54–67.

10. Wouterson E.M., Boey F.Y., Hu X., Wong S.C. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures. *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65 (11). P. 1840–1850.

11. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпокси-диановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-диапазоне // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 3. С. 6–10.

12. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Чухланова Н.В. Герметизирующая композиция с высокими диэлектрически-

ми характеристиками и повышенной оптической прозрачностью на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной фенилэтоксисилоксаном // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. № 1. С. 13–18.

13. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремний-органических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // *Труды ВИАМ*. 2017. № 12. С. 5.

14. Перлина Т.А., Кудрин О.И., Зайцева Н.В. Композиционный диэлектрический материал и антенная линза из этого материала. Патент РФ № 2307432. Оpubл. 27.09.2007. Бюл. № 27.