

СТАТЬИ

УДК 678

**ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ЦЕРИЯ****Акимова А.С., Филиппова Л.С.***ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: fil.gasdertyu5@gmail.com*

Представлены результаты исследования диэлектрических и адгезионных показателей полимерного композиционного покрытия электротехнического назначения на основе низкомолекулярного фенилметилсилоксанового каучука марки СКТНФ-А. Для холодного отверждения полимерной основы покрытия применялся катализатор К-18, а для повышения основных эксплуатационных показателей был использован оксид церия с размером частиц 3–6 мкм. Установлено, что наполнение полимерной основы оксидом церия способствует повышению диэлектрических показателей и обеспечивает высокую адгезию к стальным и алюминиевым поверхностям. Кроме того, учитывается, что оксид церия обеспечивает стабильность электроизоляционных характеристик во всём интервале рабочих температур получаемого покрытия, повышает его термостойкость и химическую устойчивость. При сравнении с близким по составу и области применения известным электроизоляционным покрытием установлено, что полученное по итогам данной работы покрытие превосходит известное по всем основным эксплуатационным показателям, что обосновывает его конкурентоспособность и эффективность возможного практического применения. Полученное электроизоляционное покрытие может быть использовано для защиты стальных и алюминиевых поверхностей деталей, устройств и приборов для электроники, электротехники и радиотехники, в том числе в условиях повышенной влажности, высоких температур и наличия агрессивных химических соединений.

Ключевые слова: полимерная композиция, электроизоляционное покрытие, кремнийорганическое связующее, оксид церия, холодное отверждение

**ELECTRICAL INSULATION COATING BASED
ON ORGANOSILICON COMPOSITION
MODIFIED WITH CERIUM OXIDE****Akimova A.S., Filippova L.S.***Vladimir State University named after Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs,
Vladimir, e-mail: fil.gasdertyu5@gmail.com*

The results of the study of dielectric and adhesive parameters of a polymer composite coating for electrical purposes based on low-molecular phenylmethyl-siloxane rubber of the SKTNF-A brand are presented. A K-18 catalyst was used for cold curing of the polymer base of the coating, and cerium oxide with a particle size of 3-6 microns was used to increase the main performance indicators. It was found that filling the polymer base with cerium oxide contributes to an increase in dielectric parameters and provides high adhesion to steel and aluminum surfaces. In addition, it is taken into account that cerium oxide ensures the stability of electrical insulation characteristics over the entire range of operating temperatures of the resulting coating, increases its heat resistance and chemical stability. When compared with a well-known electrical insulation coating similar in composition and scope of application, it was found that the coating obtained according to the results of this work exceeds the known one in all major operational indicators, which justifies its competitiveness and the effectiveness of possible practical application. The resulting electrical insulation coating can be used to protect steel and aluminum surfaces of parts, devices and devices for electronics, electrical engineering and radio engineering, including in conditions of high humidity, high temperatures and the presence of aggressive chemical compounds.

Keywords: polymer composition, organosilicon binder, electrical insulation coating, cerium oxide, cold curing

На сегодняшний день практически все вещества и материалы находят свое применение в различных отраслях человеческой деятельности. Свойства, которыми они обладают, определяют преимущества и недостатки их применения в той или иной области. Свойства во многом зависят от количественного и качественного состава, структуры, метода и технологических параметров получения или преобразования. Для повышения эффективности применения веществ и материалов их свойства и структуру изменяют

при помощи температуры, давления, ультразвука и других физико-механических воздействий или за счет модификации различными добавками. Перспективной возможностью является получение композиционных материалов или композитов, в которых за счет комбинации различных материалов и веществ, выступающих в роли связующих и наполнителей, можно усиливать их преимущества и снижать недостатки, что не только повышает эффективность использования, но и расширяет сферу их применения [1–3].

К областям, в которых широко применяются различные материалы и композиты на их основе, относятся электроника, электротехника и радиотехника. Материалы и изделия, используемые в этих отраслях, называют электротехническими и в зависимости от их поведения в электрическом поле подразделяют на проводниковые, полупроводниковые и диэлектрические. Электротехнические композиты обычно состоят из диэлектрического связующего, которым чаще всего являются полимер, стекло или керамика, и в зависимости от назначения содержат электропроводящий или диэлектрический наполнитель [4, 5]. Исключением являются керметы, в которых связующим являются металлы или их сплавы, а в качестве наполнителя применяют различные оксиды, карбиды, нитриды, бориды или силициды металлов.

В качестве полимерных связующих для композитов электротехнического назначения наиболее широко применяют эпоксидные, фенолформальдегидные, полиорганосилоксановые, полиэфирные и полиимидные смолы, а также их сополимеры [4, 6, 7]. Полиорганосилоксановые смолы, или силиконы, относятся к кремнийорганическим соединениям, в которых кремний связан с органическим углеродом непосредственно через кислород. Полимеры на основе этих смол выгодно отличаются от других полимерных связующих повышенными показателями морозостойкости и термостойкости, высокими диэлектрическими показателями, эластичностью, водостойкостью и маслостойкостью [6, 8]. В то же время для этих материалов характерны сравнительно низкие показатели механической прочности, твердости и адгезии.

Для повышения физико-механических свойств полиорганосилоксанов можно использовать в качестве наполнителей оксиды кремния, титана, цинка и железа [8, 9], которые могут применяться в сочетании с гидроксидами, например гидроксидами алюминия [9]. В то же время оксиды металлов являются термостойкими соединениями и наряду с гидроксидами отличаются стойкостью к различным химическим воздействиям [10, 11]. В связи с этим их добавки повышают химическую стойкость и термостойкость получаемых материалов различной природы [12–14]. Однако большинство чистых оксидов металлов, являясь диэлектриками, относятся к полупроводникам и при неполном окислении и наличии примесей начинают проводить электрический ток [4].

В то же время оксиды редкоземельных элементов являются перспективными диэлектрическими материалами для создания изолирующих слоев в структурах металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-структур) для микро- и нанoeлектроники.

Целью данной работы является исследование диэлектрических и адгезионных показателей кремнийорганического композиционного материала с различной степенью наполнения оксидом церия.

Материалы и методы исследования

Полимерным связующим для получения разрабатываемого композиционного материала являлся низкомолекулярный фенилметилсилоксановый каучук марки СКТНФ-А, изготовленный по ТУ 38.103129-77 и предназначенный для получения герметиков, заливаемых, обволакивающих и вспененных компаундов с высокими диэлектрическими свойствами. Полученные с его помощью материалы могут эксплуатироваться при температурах от -70 до $+250$ °С (кратковременно до $+300$ °С) в условиях относительной влажности до 98%. Данная марка силиконового каучука отличается условной вязкостью не более 90 с, жизнеспособностью в присутствии катализатора не более 6 ч и может отверждаться при комнатной температуре кремнийорганическими или оловоорганическими катализаторами.

Для отверждения силиконового каучука при комнатной температуре применялся катализатор К-18, изготовленный по ТУ 6-02-805-75 и представляющий собой диэтилдикаприлат олова, растворенный в этилсиликате в соотношении 1:4. Данное вещество обладает высокой каталитической активностью от 1 до 6 ч.

Дисперсным наполнителем и функциональным аддитивом в составе исследуемой полимерной композиции являлся оксид церия CeO_2 с содержанием основного вещества не менее 99,9%, размером частиц 3–6 мкм и изготовленный по ТУ 48-4-523-90.

Для получения образцов исследуемого композиционного покрытия вначале проводили перемешивание силиконового каучука с наполнителем в течение 25–40 мин, затем в смесь добавляли катализатор и перемешивали еще 10 мин. Полученную композицию методом полива через фильеру наносили на стальные и алюминиевые подложки, поверхности которых предварительно очищали от пыли и влаги, обезжиривали и высушивали. После этого до проведения испытаний проводили выдержку образцов покрытий при температуре 22–25 °С в течение суток.

Адгезию к подложкам определяли по ГОСТ 32299-2013 при помощи адгезиметра ПСО-МГ4 методом отрыва стального цилиндра диаметром 20 мм, приклеенного к поверхности образца отвержденного покрытия.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 20214-74 с использованием измерительной ячейки с подвижным и неподвижным электродами из нержавеющей стали и тераомметра UNI-T. Перед измерением поверхности образца, контактирующие с электродами, смазывали электропроводящей пастой.

Диэлектрическую проницаемость измеряли волновым методом на измерительном комплексе, включающем прецизионную измерительную линию P1-20, СВЧ-генератор M31102-1 на диоде Ганна AA723 с возможностью перестройки в диапазоне частот 8–11 ГГц, ферритовый вентиль и отрезок волновода стандартного сечения 10x23 мм [15].

Электрическую прочность определяли по ГОСТ 6433.3-71 с использованием электродной системы, включающей нажимные электроды из нержавеющей стали диаметром 6 мм, с подключением высоковольтного испытательного цифрового аппарата АВИЦ-60-СНЧ (исп. 3).

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе представлены результаты исследования основных эксплуатационных характеристик образцов кремнийорганического покрытия, полученного с применением составов на основе 100 мас. ч. каучука марки СКТНФ-А, 6 мас. ч. катализатора К-18 и 15–35 мас. ч. оксида церия. При меньших количествах наполнителя его влияние на диэлектрические характеристики покрытия было несущественным, а при больших количествах наблюдался избыточный рост вязкости композиции, затрудняющий перемешивание и нанесение

на подложки. Кроме того, повышение количества наполнителя приводит к увеличению стоимости полимерной композиции и покрытий на ее основе.

Результаты определения исследуемых показателей в зависимости от количества оксида церия в составе полимерной композиции представлены в табл. 1.

Как следует из данных таблицы, оксид церия повышает диэлектрические показатели, что связано с его высокими показателями по диэлектрической проницаемости, электрической прочности, удельному сопротивлению и пробивным напряжениям. Учитывая, что величины этих показателей у оксида церия остаются постоянными при повышении температуры до 300 °С, применение данного наполнителя обеспечивает стабильность диэлектрических свойств покрытия во всем диапазоне рабочих температур, определяемом термостойкостью выбранного связующего.

В качестве преимуществ выбранного наполнителя также можно отметить, что он отличается высокими показателями термостойкости и химической стойкости, позволяющими расширить возможности применения покрытия в условиях повышенных температур и наличия агрессивных химических соединений.

Хорошая адгезия оксида церия к поверхности кремния, который входит в состав применяемого фенилметилсилоксанового каучука, способствует прочности покрытия, в том числе прочности связи между его отдельными слоями. Это в свою очередь снижает вероятность когезионного разрушения как по основному массиву покрытия, так и по слою покрытия, непосредственно примыкающему к поверхности подложки. В результате величина адгезии по методу отрыва повышается, что подтверждается экспериментальными данными, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Диэлектрические и адгезионные показатели исследуемого кремнийорганического покрытия

| Содержание CeO ₂ , мас. ч. | Адгезия по методу отрыва, МПа | | Удельное объемное электрическое сопротивление, ·10 ¹¹ Ом·мм | Диэлектрическая проницаемость | Электрическая прочность, МВ/м |
|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|
| | стальная подложка | алюминиевая подложка | | | |
| 15 | 0,66 | 0,52 | 1,4 | 3,9 | 74 |
| 20 | 0,72 | 0,59 | 1,5 | 4,2 | 79 |
| 25 | 0,94 | 0,74 | 1,6 | 4,7 | 87 |
| 30 | 1,07 | 0,77 | 1,8 | 4,9 | 94 |
| 35 | 1,12 | 0,80 | 1,9 | 5,2 | 97 |

Таблица 2

Эксплуатационные показатели известного и полученного полимерных покрытий

| Показатель | Известное покрытие | Разработанное покрытие |
|--|------------------------|------------------------|
| Адгезия по методу отрыва, МПа: – стальная подложка; – алюминиевая подложка | 0,24–0,88 0,21–0,62 | 0,66–1,12 0,52–0,80 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, $\cdot 10^{11}$ Ом·мм | 1,0–1,4 | 1,4–1,9 |
| Диэлектрическая проницаемость | 3,0–4,0 | 3,9–5,2 |
| Электрическая прочность, МВ/м | 60–80 | 74–97 |

Для оценки результатов исследования была проведена сравнительная характеристика полученного покрытия с известным электроизоляционным покрытием [8], полученным на основе композиции, включающей 100 мас. ч. низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука марки СКТН-А, 6 мас. ч. катализатора отверждения К-18, 10–30 мас. ч. оксида алюминия и 5–15 мас. ч. оксида галлия (табл. 2).

Из данных таблицы следует, что полученное покрытие по своим эксплуатационным показателям, в первую очередь по диэлектрической проницаемости и адгезии к стальным и алюминиевым подложкам, превосходит известное покрытие, а следовательно, его практическое применение обосновано.

Заключение

По результатам данной работы опытным путем установлена возможность получения полимерных покрытий электроизоляционного назначения на основе 100 мас. ч. низкомолекулярного фенилметилсилоксанового каучука марки СКТНФ-А с добавлением 6 мас. ч. катализатора К-18 для холодного отверждения и 15–35 мас. ч. оксида церия для повышения эксплуатационных характеристик.

Экспериментально обоснован диапазон изменения количества дисперсного наполнителя в составе исследуемой полимерной композиции. Выявлено, что оксид церия за счет своих высоких диэлектрических показателей повышает удельное объемное электрическое сопротивление, диэлектрическую проницаемость и электрическую прочность покрытия. При этом хорошая адгезия оксида церия к кремнию в составе кремнийорганической смолы способствует повышению адгезии по методу отрыва за счет повышения прочности сцепления слоев покрытия между собой, уменьшающей вероятность когезионного разрушения покрытия. Кроме того, применяемый

наполнитель способствует стабильности диэлектрических показателей во всем интервале рабочих температур, повышает термостойкость и химическую стойкость получаемого покрытия.

При сравнительной оценке полученного электроизоляционного покрытия с известным и схожим с ним по составу и области применения покрытием установлено, что исследуемая кремнийорганическая композиция позволяет получить материал с более высокими адгезионными и диэлектрическими показателями.

Таким образом, полученная кремнийорганическая композиция может успешно применяться для получения электроизоляционных покрытий для защиты стальных и алюминиевых поверхностей деталей, устройств и приборов для электротехники, электротехники и радиотехники, в том числе в условиях повышенной влажности, высоких температур и наличия агрессивных химических соединений.

Список литературы

1. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № S1. С. 62–90.
2. 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.
3. Ji W., Zou B., Huang C., Wang J., Xu K., Liu Y., Huang C. Effects of heating rate and metal binder on the microstructure and mechanical properties of self-diffusion gradient cermet composite tool materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 677. P. 190–203.
4. Королёв А.П., Баршутин С.Н. *Материалы электроники и электротехники: учебное пособие*. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. 80 с.
5. Пикалов Е.С. Применение стеклобоя для получения стеклокерамического материала электротехнического назначения // *Экология промышленного производства*. 2022. № 2. С. 6–11.
6. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // *Труды ВИАМ*. 2017. № 12. С. 5.

7. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54–67.
8. Павлычева Е.А. Разработка полимерной композиции для получения электроизоляционных покрытий // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2022. № 3. С. 49–53.
9. Мушенко Р.С. Основные принципы формирования композиционных силиконовых материалов. [Электронный ресурс]. URL: https://tkfm.org/principi_formirovania (дата обращения: 29.09.2022).
10. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 303 с.
11. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А., Михайлов В.А. Утилизация гальваншламов сложного состава // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 5–3. С. 849–851.
12. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 11 (93). С. 31–37.
13. Vitkalova I., Torlova A., Pikalov E., Selivanov O. Development of environmentally safe acidresistant ceramics using heavy metals containing waste. MATEC Web of Conferences. 2018. Vol. 193. Article 03035.
14. Бондаренко Ю.М. Композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и высокодисперсных оксидов тяжелых металлов – эффективный материал для формирования радиационно-защитных инженерных барьеров // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 1. С. 30–34.
15. Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge University Press; 2nd edition. June 19, 2008. 496 p.