

УДК 678

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Павлычева Е.А.

*ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»,
Москва, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

Результаты данного исследования заключаются в разработке эпоксидной композиции для изготовления материалов, обладающих повышенной термостойкостью и уменьшенными величинами диэлектрической проницаемости и водопоглощения. Данная композиция может применяться для производства электроизоляционных и радиопрозрачных изделий и покрытий при изготовлении приемо-передающих устройств и комплексов для различной техники, в электронной, радиотехнической и электротехнической отраслях промышленного производства. В составе разработанной диэлектрической композиции для возможности отверждения эпоксидной смолы при комнатной температуре используется полиэтиленполиамин, в качестве модификатора эпоксидной смолы применяется фенилэтоксисилан, а наполнение полимерной матрицы проведено частицами оксида алюминия и польмы керамическими микросферами. Все добавки-модификаторы позволяют повысить термостойкость и снизить диэлектрическую проницаемость получаемого материала. Кроме того, оксид алюминия и фенилэтоксисилан также позволяют повысить изотропию свойств материала, в частности равномерность распределения поля диэлектрической проницаемости, а фенилэтоксисилан дополнительно способствует гидрофобизации поверхности материала, что снижает его водопоглощение. Выполненные исследования показали, что полученный материал сравним с известным и сходным по составу материалом, а использование разработанной эпоксидной композиции может эффективно расширить сферу практического применения диэлектрических покрытий и изделий на основе эпоксидной смолы.

Ключевые слова: диэлектрическое покрытие, эпоксидированная смола, фенилэтоксисилан, польые керамические микросфера, оксид алюминия, диэлектрическая проницаемость, водопоглощение

DEVELOPMENT OF POLYMER DIELECTRIC COMPOSITION WITH ENHANCED PERFORMANCE CHARACTERISTICS

Pavlycheva E.A.

*Federal State Educational Institution of Higher Education Russian state university of Oil and Gas
a name of I.M. Gubkin, Moscow, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

The results of this research consist in the development of an epoxy composition for the manufacture of materials with increased heat resistance and reduced values of dielectric permeability and water absorption. This composition can be used for the production of electrical insulating and radio-transparent products and coatings in the manufacture of receiving and transmitting devices and complexes for various equipment, in electronic, radio engineering and electrical industries of industrial production. As part of the developed dielectric composition, polyethylene polymer is used for the possibility of curing epoxy resin at room temperature, phenylethoxysilane is used as an epoxy resin modifier, and the filling of the polymer matrix is carried out with aluminum oxide particles and hollow ceramic microspheres. All modifier additives allow to increase the heat resistance and reduce the dielectric permittivity of the resulting material. In addition, aluminum oxide and phenylethoxysilane also allow to increase the isotropy of the material properties, in particular, the uniformity of the distribution of the permittivity field, and phenylethoxysilane additionally contributes to the hydrophobization of the material surface, which reduces its water absorption. The performed studies have shown that the obtained material is comparable to the known and similar in composition material, and the use of the developed epoxy composition can effectively expand the scope of practical application of dielectric coatings and products based on epoxy resin.

Keywords: dielectric coating, epoxy resin, phenylethoxysilane, hollow ceramic microspheres, aluminum oxide, permittivity, water absorption

Полимеры и материалы на их основе являются на сегодняшний день одними из самых распространенных, практически повсеместно применяются, а объемы их производства и потребления только увеличиваются. Это связано со множеством преимуществ полимеров и полимерных основ, для большинства из которых характерно сочетание таких показателей, как легкость, прочность, электроизоляционные свойства, низкая теплопроводность, водостойкость и химическая инертность [1-3]. Основным

недостатком полимерных материалов является эффект старения полимеров под действием света, воды, температуры, кислорода, озона, механического нагружения и совместного влияния этих факторов. В результате старения происходит деструкция полимерных материалов, сопровождающаяся разрывом связей в полимерных молекулах и снижением величин всех свойств [4; 5]. Однако при отсутствии длительного влияния негативных для полимеров факторов или при их незначительном воздействии

эти материалы отличаются долговечностью и сохраняют свои свойства практически неизменными на весь период эксплуатации. Следовательно, применение данных материалов является актуальным, и для них, как и для других материалов, следует подбирать соответствующие условия эксплуатации и области применения в зависимости от свойств и состава каждого конкретного полимера или сополимера.

Одной из перспективных областей применения полимерных материалов является создание покрытий для защиты и придачи эстетичного внешнего вида различным внешним поверхностям, соединениям и изделиям из различных материалов [6; 7]. Покрытия могут быть получены при помощи непосредственного нанесения путем напыления, окрашивания и т.д., могут представлять собой отдельный слой в составе многослойной конструкции или быть образованы в результате производства композиционного материала. Сами покрытия также могут состоять как из одного материала, среди которых наряду с полимерами наиболее распространены металлы и сплавы, стекло и керамика, так и представлять собой композиционный материал, в котором перечисленные материалы могут являться как связующими, так и наполнителями [3; 8; 9].

При создании защитных полимерных покрытий наиболее широко применяются термореактивные олигомеры и сополимеры [10; 11], среди которых наиболее распространены материалы на основе эпоксидной смолы [12; 13]. Эти материалы отличаются высокой технологичностью, хорошей смачивающей способностью, высокими показателями адгезионной и когезионной прочности, малой усадкой при отверждении без выделения побочных продуктов, стабильностью физико-механических свойств. Недостатками композиций на основе эпоксидных смол являются невысокая термостойкость, что значительно уменьшает диапазон их практического применения, особенно в электротехнике, а также нестабильность диэлектрических характеристик, связанная с наличием достаточно большого количества имеющихся у них полярных групп, что в свою очередь приводит к определенной гидрофильности получаемого материала. Для повышения термостойкости эпоксидные композиции нередко модифицируют кремнийорганическими соединениями, при этом дополнительно достигаются стабильность диэлектрических характеристик и снижение гидрофильности [7; 11; 14].

Целью данного исследования является получение высоких эксплуатационных ха-

рактеристик покрытий и изделий на основе эпоксидной диэлектрической композиции, модифицированной полиметилфенилсиликсаном, а также наполненной частицами оксида алюминия и полыми керамическими микросферами.

Материалы и методы исследования

Главным компонентом полимерной композиции являлась эпоксидная смола марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 с содержанием эпоксидных групп 20-22,5% и динамической вязкостью 13-20 Па·с при температуре $25\pm0,1$ °C.

Для холодного отверждения эпоксидной смолы применялся полиэтиленполиамин (ПЭПА) по ТУ 2413-214-00203312-2002. Для модификации эпоксидной смолы был использован фенилэтоксисилан (ФЭС) марки ФЭС-50 по ТУ 2257-441-05763441-2005 с содержанием этоксильных групп -27,0 -40,0% и кинематической вязкостью 25-150 мм²/с при температуре 20 °C. Для наполнения эпоксидной композиции использованы полые керамические микросфера (ПКМ), образовавшиеся в результате флотационной обработки дымовых выбросов теплоэлектростанций, и оксид алюминия (Al_2O_3) марки ГК-2 по ГОСТ 30559-98. Полые керамические микросфера состояли на 57% из оксида кремния и на 28% из оксида алюминия, а также содержали оксиды кальция, магния, натрия и железа (III).

Для получения образцов диэлектрического материала в эпоксидную смолу последовательно вводили все компоненты в заданных экспериментом количествах, а после тщательно перемешивали и заливали в форму. Отверждение образцов материала происходило в течение 24 часов при комнатной температуре. После этого образцы вынимались из формы и на трое суток оставались при комнатной температуре для кондиционирования.

После завершения кондиционирования у образцов с помощью термогравиметрического анализа определялась термостойкость. Для этого использовались термовесы TGA-400. Водопоглощение образцов определяли по разнице масс до насыщения водой и после насыщения водой в закрытом экскаторе в течение суток при комнатной температуре 25 °C. Диэлектрическую проницаемость определяли волноводным методом на измерительном комплексе, состоящем из прецизионной измерительной линии Р1-20, перестраиваемого генератора М31102-1 на диоде Ганна (8-11 ГГц), ферритового вентиля и отрезка волновода стандартного сечения 10x23 мм.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе представлены результаты исследований по определению основных эксплуатационных свойств у образцов, полученных при использовании составов композиций, представленных в таблице 1.

Интервалы, указанные в данной таблице, были ограничены в ходе предварительных экспериментов. Было выявлено, что введение полых керамических микросфер, частиц оксида алюминия и фенилэтоксисилана в количествах, которые меньше указанных в таблице 1, практически не меняет свойств образцов и не позволяет использовать данные компоненты как модифицирующие добавки. В то же время введение полых керамических микросфер в количестве более 40 мас.ч. или введение частиц оксида алюминия в количестве более 15 мас.ч. приводит к такому повышению вязкости композиции, которое затрудняет гомогенное перемешивание, заливку в форму, является причиной низких эксплуатационных свойств и анизотропии показателей материала. Введение фенилэтоксисилана в количестве выше 60 мас.ч. практически не приводит к дальнейшей модификации свойств и является нерациональным.

Эксплуатационные свойства образцов, полученных на основе эпоксидных композиций, показаны в таблице 2.

Из полученных данных следует, что наполнение композиции полыми керамическими микросферами позволяет повысить диэлектрические показатели образцов путем

снижения диэлектрической проницаемости. Кроме того, данный компонент способствует росту термостойкости. В свою очередь, из полученных данных видно, что применение частиц алюминия для наполнения эпоксидной композиции также уменьшает величину диэлектрической проницаемости и электрические потери, способствует изотропии диэлектрических показателей и дополнительно повышает термостойкость.

Такое влияние полых керамических микросфер и оксида алюминия связано с тем, что данные материалы являются диэлектриками и отличаются высокими температурами плавления.

Кроме того, по данным таблицы 2 можно сделать вывод о том, что добавление фенилэтоксисилана способствует гомогенности при перемешивании, позволяя равномерно распределить частицы наполнителей в объеме эпоксидной композиции, что в свою очередь повышает изотропию свойств образца и равномерно распределяет поле диэлектрической проницаемости. Фенилэтоксисилан также повышает термостойкость и снижает диэлектрическую проницаемость за счет содержания в своем составе SiO_2 , который, как и применяемые наполнители, характеризуется высокими электроизоляционными свойствами и высокой температурой плавления. Помимо этого, данная добавка уменьшает водопоглощение за счет ориентации неполярных углеводородных сегментов молекул кремнийорганического соединения в стороны от образца, что приводит к гидрофобизации поверхности образца.

Таблица 1

Составы эпоксидных композиций

№ состава	Содержание компонентов, мас. ч.				
	ЭД-20	ПЭПА	ПКМ	Al_2O_3	ФЭС
1	100	10	10	5	10
2	100	10	40	10	60
3	100	10	20	15	10

Таблица 2

Эксплуатационные свойства образцов

№ образца	Водопоглощение за 24 часа, %	Термостойкость, потеря массы при 150°C , %	Диэлектрическая проницаемость на частоте 10^{10} Гц
1	0,62	2,0	2,24
2	0,41	1,4	2,07
3	0,59	1,8	2,14

Таблица 3

Сравнительная оценка свойств известного и разработанного диэлектрических материалов

Наименование показателя	Значение	
	Известный материал	Разработанный материал
Водопоглощение через месяц после отверждения за 24 часа, %	0,65	0,41-0,62
Термостойкость, потеря массы при 150 °C, %	2,4	1,4-2,0
Диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ¹⁰ Гц	2,64	2,07-2,24

Для оценки перспективности применения покрытий и изделий на основе исследуемых эпоксидных композиций было проведено сравнение свойств образцов со свойствами образцов на основе известной и схожей по составу эпоксидной композиции, также отверждаемой полиэтиленполиамином и включающей в виде добавок полиметилфенилсилоксан и полые стеклянные микросферы [15]. Сравнение свойств представлено в таблице 3.

Из данных таблицы видно, что у разработанного материала основные для диэлектрика показатели несколько ниже, чем у известного материала, что позволяет судить о потенциальной эффективности его практического применения.

Заключение

В итоге данной работы был получен состав на основе 100 мас.ч. эпоксидной смолы, для отверждения которой при комнатной температуре применяется 8 мас.ч. полиэтиленполиамина. Для повышения диэлектрических показателей, снижения водопоглощения и повышения термостойкости в композицию вводят полые керамические микросферы, частицы оксида алюминия и фенилэтоксисилан.

Исследования показывают, что все вводимые в композицию добавки-модификаторы способствуют снижению диэлектрической проницаемости и повышению термостойкости получаемого после отверждения материала. Кроме того, частицы оксида алюминия способствуют изотропии свойств и поля диэлектрической проницаемости, а фенилэтоксисилан повышает гомогенность композиции и снижает водопоглощение получаемого материала за счет повышения гидрофобности его поверхности.

Эксперименты позволяют сделать вывод о том, что наиболее высокие эксплуатационные характеристики могут быть получены при введении в состав эпоксидной композиции 10-40 мас.ч. полых керамиче-

ских микросфер, 5-15 мас.ч. оксида алюминия и 10-60 мас.ч. фенилэтоксисилана.

По итогам сравнения образцов материала на основе разработанного состава композиции с известной эпоксидной композицией, также отверждаемой полиэтиленполиамином, к тому же дополнительно содержащей полиметилфенилсилоксан и полые стеклянные микросферы, можно заключить, что разработанная композиция позволяет получить сравнимый по всем показателям материал. Таким образом, применение разработанной эпоксидной композиции обоснованно.

Применение данной композиции возможно для получения электроизоляционных и радиопрозрачных изделий и покрытий при изготовлении приемо-передающих комплексов для различной техники, в электронной, радиотехнической и электротехнической отраслях промышленного производства.

Список литературы

1. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее // Труды ВИАМ. 2013. № 11. С. 7.
2. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54-67.
3. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Современные энергоэффективные конструкционные и облицовочные материалы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 7. С. 76-87.
4. Первская К.А., Петрина Д.Е., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Применение полимерных отходов для повышения энергоэффективности стеновой керамики // Экология промышленного производства. 2019. № 1. С. 7-11.
5. Богданов Д.А., Субботин Е.В., Ершов С.В., Казаков А.В. Исследование теплового старения полимеров // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Электротехника, информационные технологии, системы управления. 2014. № 9. С. 57-65.
6. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленстирольных связующих с использованием гальванишлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52-55.

7. Chen X., Wen S.F., Liu Z.Q., Yue Z.F. Hybrid siloxane-epoxy coating reinforced by worm-like graphene oxide with improved mechanical properties and corrosion resistance. *Materials & Design.* 2021. Vol. 207. Article 109852.
8. Торлова А.С., Виткарова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка энергоэффективной облицовочной керамики на основе местного сырья и стекольного боя // Экология промышленного производства. 2019. № 3. С. 22-26.
9. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россин Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с.
10. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиоргансилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. 2013. № 9. С. 8-10.
11. Павлычева Е.А. Разработка композиционного термостойкого полимерного диэлектрического материала // Инженерный вестник Дона. 2020. № 7. С. 288-298.
12. Aparna A., Sethulekshmi A.S., Saritha A., Joseph K. Recent advances in superhydrophobic epoxy based nanocomposite coatings and their applications. *Progress in Organic Coatings.* 2022. Vol. 166. Article 106819.
13. Zhou S., Wu Y., Zhao W., Yu J., Jiang F., Wu Y., Ma L. Designing reduced graphene oxide/zinc rich epoxy composite coatings for improving the anticorrosion performance of carbon steel substrate. *Materials & Design.* 2019. Vol. 169. Article 107694.
14. Elzaabalawy A., Meguid S.A. Development of novel superhydrophobic coatings using siloxane-modified epoxy nanocomposites. *Chemical Engineering Journal.* 2020. Vol. 398. Article 125403.
15. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Киреева Ю.Г., Чухланова Н.В. Состав для термостойкой диэлектрической полимерной композиции. Патент РФ № 2670840. Опубл. 25.10.18. Бюл. № 30.