Разработка композиционного термостойкого полимерного диэлектрического материала

Е.А. Павлычева

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир

Аннотация: В данной работе представлены результаты разработки композиционного термостойкого диэлектрического материала на основе эпоксидного связующего для создания конструкционных электротехнических и радиопрозрачных изделий, материалов покрытий приемо-передающих радиотехнических комплексов для авиакосмической, морской и сухопутной техники. Результаты исследований показывают, что при добавлении 10 масс. ч. полиэтиленполиамина как отвердителя, 10-30 масс. ч. полиметилфенилсилоксана как модификатора для обеспечения гомогенности, 10-40 масс. ч. керамических полых микросфер и 5-15 масс. ч. глинозема как наполнителей на 100 масс. ч. эпоксидной смолы может быть получен материал с низкой диэлектрической проницаемостью и высокой термостабильностью при 150 °C.

Ключевые слова: диэлектрический материал, полимерное связующее, эпоксидная смола, полиэтиленполиамин, полиметилфенилсилоксан, полые керамические микросферы, термостойкость, диэлектрическая проницаемость.

Введение

К композиционным относятся материалы, состоящие из как минимум двух компонентов, из которых, по крайней мере, один представляет собой сплошную фазу в объеме материала (связующее, матрица). В связующем находятся одна или более дисперсных фаз, называемых наполнителями. Благодаря возможности сочетания свойств связующего и наполнителя, а также за счет свойств, которые приобретает материал при соединении фаз в композиционный материал, данная группа материалов является на сегодняшний день одной из самых распространенных и одной из наиболее перспективных в будущем.

В зависимости от материала матрицы различают композиты на основе полимерных, керамических и металлических связующих, в которых в качестве наполнителей могут присутствовать практически любые материалы в виде дисперсных порошков, волокон или листов [1, 2]. К композиционным материалам можно отнести и бетоны на различных (цементных, гипсовых,

серных и др.) вяжущих с минеральными наполнителями [3-5], а также керамику, в которой связующим является стекловидная фаза, а в роли наполнителя выступают частицы кристаллических фаз [6, 7].

Наиболее распространенными являются полимерные композиционные материалы, которые успешно применяются практически во всех отраслях человеческой деятельности [8-10]. Применение композитов на полимерном связующем для получения диэлектрических материалов обосновано тем, что большинство полимерных материалов не проводят электрический ток.

В большинстве случаев для получения электроизоляционных полимерных композитов применяют реактопласты [11, 12], преимущественно эпоксидные смолы [13, 14]. Это связано с тем, что применение эпоксидных смол обеспечивает технологичность и хорошую смачивающую способность, высокую адгезионную и когезионную прочность, малую усадку при отверждении без выделения побочных продуктов, стабильность физикомеханических характеристик материалов, работоспособность изделий в условиях вибрационных нагрузок в интервале температур от – 60 до +85°C [15-17].

Перспективными наполнителями для получения диэлектрических микросферы, полимерных композитов являются введение которых способствует повышению электрической прочности и удельного объемного сопротивления получаемых полимерных материалов. Это обусловлено тем, что полые микросферы создают дискретную пространственную решетку, препятствующую распространению электрического разряда по объему полимерного материала. Использование микросфер обеспечивает получение композиционных диэлектрических материалов cзаданными диэлектрическими проницаемостью и плотностью [18, 19].

Недостатком диэлектрических полимерных композиционных материалов является их невысокая термостойкость, что значительно

уменьшает температурный диапазон практического применения данных материалов.

является разработка оптимального Целью данного исследования композиции эпоксидной состава на основе смолы, наполненной микросферами, обладающего ДЛЯ получения материала, высокими термостойкими и диэлектрическими свойствами.

Материалы и методы исследования

В данной работе для получения разрабатываемого композиционного материала в качестве связующего была использована эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84, а в качестве основного наполнителя — керамические полые микросферы (КПМ), получаемые флотационной обработкой дымовых выбросов теплоэлектростанций, работающих на твердом топливе. Применяемые КПМ имели размер от 30 до 120 мкм и содержали в своем составе (в масс. %): $SiO_2 = 57$; $Al_2O_3 = 28$; CaO, MgO, Na_2O , $Fe_2O_3 = остальное$.

Дополнительным наполнителем в данной работе являлся неметаллургический глинозем марки Г-2 по ГОСТ 30559-98. В качестве модификатора эпоксидной смолы применялся полиметилфенилсилоксан (ПМФС) по ТУ 2228-277-05763441-99, а в качестве отвердителя был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА) по ТУ 2413-214-00203312-2002.

Для получения образцов разрабатываемого композиционного материала в эпоксидную смолу добавляли отвердитель ПЭПА в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы и тщательно перемешивали, а затем добавляли модификатор ПФМС и также тщательно перемешивали. После этого к полученной композиции постепенно добавляли КПМ и глинозем при постоянном перемешивании состава. Готовую композицию

для получения образцов материала заливали в формы. Время гелеобразования состава составляло 1,5 часа при температуре 25 °C.

Термостойкость разрабатываемого материала оценивалась по его термостабильности при 150 °C, которая определялась при помощи термогравиметрического анализатора TGA 801 (LECO Corporation) по ГОСТ 29127-91. Диэлектрическая проницаемость разрабатываемого материала определялась по ГОСТ 22372-77.

Результаты и их обсуждение

В результате экспериментальных исследований при разном соотношении компонентов композиции были получены образцы разрабатываемого материала и определены их диэлектрические и физикомеханические характеристики, представленные в таблице 1.

Таблица № 1 Составы разработанных диэлектрических композиций и характеристики материалов, полученные на их основе

No	Составы композиций, масс. ч.			исс. ч.	Характеристики материалов	
образца	ЭД-20	ПМФС	КПМ	Γ-2	Термостойкость,	Диэлектрическая
					потеря массы	проницаемость
					при 150 °C, %	на частоте 10 ¹⁰ Гц
1	100	10	10	5	2.1	2,28
2	100	30	40	10	1,3	2,11
3	100	10	20	15	1,7	2,17

Из полученных данных видно, что образцы разработанного композиционного материала обладают хорошей термостабильностью при 150 °C и низкой диэлектрической проницаемостью. В ходе данной работы также установлено, что при соотношениях компонентов, которые выходят за пределы, представленные в таблице 1, как в сторону уменьшения, так и

в сторону увеличения, показатели получаемого диэлектрического композиционного материала по термостойкости и диэлектрической проницаемости существенно ухудшаются.

При введении в композицию менее 10 масс. ч. КПМ не дает эффекта повышения термостойкости и снижения диэлектрической проницаемости материала, а увеличение их содержания свыше 40 масс. ч. приводит к нарастанию вязкости композиции, неравномерности распределения КПМ по объему полимерного связующего, что в свою очередь способствует неравномерного распределения поля диэлектрической созданию проницаемости материала и, как следствие, приводит к возникновению технологического брака. Таким образом, использование в полимерной композиции КПМ В качестве наполнителя позволяет повысить диэлектрические характеристики и термостойкость получаемого материала.

Аналогичным образом исследуемые свойства зависят от количества глинозема в составе полимерной композиции: введение менее 5 масс. ч. не позволяет получить максимально возможного положительного влияния добавки, а введение свыше 15 масс. ч. глинозема приводит к нарастанию вязкости и неоднородности композиции, что снижает ее технологичность и способствует анизотропности свойств получаемого материала.

Добавление ПМФС в композицию в количестве 10-30 масс.ч. способствует перемешивании повышению гомогенизации при КПМ объему равномерным распределением ПО всему полимерной композиции, что позволяет получить более равномерное распределение поля диэлектрической проницаемости.

Также стоит учитывать, что глинозем и ПФМС, как и КПМ, являются диэлектрическими материалами, а глинозем отличается высокой термостойкостью, поэтому их введение в состав разрабатываемого композита повышает его целевые свойства.

Для оценки термостойкости и диэлектрических свойств разработанного композиционного материала мной была произведена его сравнительная характеристика с известным диэлектрическим материалом на основе эпоксидной смолы и полых стеклянных микросфер [20], результаты которой представлены в таблице 2.

Таблица № 2 Сравнительная характеристика известного и разработанного полимерного диэлектрического материала

Наименование показателя	Значение показателя		
	Известный	Разработанный	
	диэлектрический	диэлектрический	
	материал	материал	
Термостойкость, потеря массы при	2,4	1,3-2,1	
150 °C, %			
Диэлектрическая проницаемость на	2,64	2,11-2,28	
частоте 10 ¹⁰ Гц			

Из таблицы 2 видно, что у разработанного диэлектрического материала термостойкость выше, а диэлектрическая проницаемость значительно ниже, чем у известного материала, а, следовательно, применение разработанного материала обосновано.

Выводы

Получен состав композиции ДЛЯ получения диэлектрического композиционного материала, включающий 100 масс.ч. эпоксидной смолы 10 ЭД-20, ПЭПА, 10-30 масс.ч. отвердителя масс.ч. полиметилфенилсилоксана, 10-40 масс.ч. керамических полых микросфер и 5-15 масс.ч. глинозема. Каждый компонент композиции способствует повышению качества разрабатываемого материала. Полителифенилсиолксан выступает модификатором, способствующим гомогенизации при перемешивании и однородности получаемого композиционного материала. Керамические полые микросферы и глинозем повышают термостабильность, обеспечивая термостойкость материала при 150 °C, и снижают диэлектрическую проницаемость.

Свойства разработанного композиционного материала позволяют эффективно применять его для создания конструкционных электротехнических и радиопрозрачных изделий, для покрытий приемопередающих радиотехнических комплексов для авиакосмической, морской и сухопутной техники.

Литература

- 1. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): Учеб. пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
- 2. Тялина Л.Н., Минаев А.М., Пручкин В.А. Новые композиционные материалы: Учеб. пособие. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. 80 с.
- 3. Бережной Ю.М., Романова О.Н., Бессарабов Е.Н., Севостьянова А.А. Перспективы использования вспененного модифицированного перлита для получения новых композиционных материалов // Инженерный вестник Дона. 2018. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4706
- 4. Шитова И.Ю., Орлов Н.А. Исследования средней плотности и пористости серных композиционных материалов на кварцевом наполнителе // Инженерный вестник Дона. 2018. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4829
- 5. Хежев Х.А., Хежев Т.А., Кимов У.З., Думанов К.Х. Огнезащитные и жаростойкие композиты с применением вулканических горных пород // Инженерный вестник Дона. 2011. № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/710

- 6. Шахова В.Н., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Получение облицовочной керамики с использованием несортированного боя тарных стекол // Экология и промышленность России. 2019. № 2. С. 36-41.
- 7. Шахова В.Н., Березовская А.В., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П. Разработка облицовочного керамического материала с эффектом самоглазурования на основе малопластичной глины // Стекло и керамика. 2019. № 1. С. 13-18.
- 8. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 4-1. С. 14-18.
- 9. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Утилизация керамических и полимерных отходов в производстве облицовочных композиционных материалов // Экология и промышленность России. 2019. № 7. С. 36-41.
- 10. Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K.W. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review // Composites Science and Technology. 2001. Vol. 61. Iss. 9. pp. 1189-1224.
- 11. 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.
- 12. Wei J., Zhu L. Intrinsic polymer dielectrics for high energy density and low loss electric energy storage // Progress in Polymer Science. 2020. Vol. 106. Article 101254.
- 13. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Связующее для радиопрозрачных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы,

модифицированной алкоксисиланами // Материаловедение. 2015. № 6. С. 31-36.

- 14. Лимаренко Н.А., Мочалова Е.Н., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Исследование диэлектрических свойств электретов на основе эпоксидных полимеров // Вестник казанского технологического университета. 2013. № 2. С. 126-128.
- 15. Прокопчук Н.Р., Клюев А.Ю., Козлов Н.Г., Латышевич И.А. Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композициях // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2016. № 4. С. 87-99.
- 16. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10-2. С. 290-295.
- 17. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. М.: Изд-во МГУ, 2010. 69 с.
- 18. 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.
- 19. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 6 -10.
- 20. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Киреева Ю.Г., Чухланова Н.В. Состав для термостойкой диэлектрической полимерной композиции / Патент РФ № 2670840. 2018. Бюллетень № 30.

References

- 1. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. Polimernye kompozicionnye materialy (chast' 1). Uchebnoe posobie. [Polymer composite materials (part 1). Textbook]. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2013. 118 p.
- 2. Tyalina L.N., Minaev A.M., Pruchkin V.A. Novye kompozicionnye materialy. Uchebnoe posobie. [New composite materials. Textbook]. Tambov: Izd-vo GOU VPO TGTU, 2011. 80 p.
- 3. Berezhnoj Yu.M., Romanova O.N., Bessarabov E.N., Sevost'yanova A.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2018. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4706
- 4. Shitova I.Yu., Orlov N.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2018. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4829
- 5. Hezhev H.A., Hezhev T.A., Kimov U.Z., Dumanov K.H. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2011. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/710
- 6. Shakhova V.N., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. № 2. pp. 36-41.
- 7. Shahova V.N., Berezovskaya A.V., Pikalov E.S., Selivanov O.G., Sysoev E.P. Steklo i keramika. 2019. № 1. pp. 13-18.
- 8. Ershova O.V., Ivanovskij S.K., Chuprova L.V., Bahaeva A.N. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2015. № 4-1. pp. 14-18.
- 9. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. №7. pp. 36-41.
- 10. Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K.W. Composites Science and Technology. 2001. Vol. 61. Iss. 9. pp. 1189-1224.
- 11. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S. Nauchnoe obozrenie. Tekhnicheskie nauki. 2017. № 2. pp. 96-114.

- 12. Wei J., Zhu L. Progress in Polymer Science. 2020. Vol. 106. Article 101254.
- 13. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G. Materialovedenie. 2015. № 6. pp. 31-36.
- 14. Limarenko N.A., Mochalova E.N., Galihanov M.F., Deberdeev R.Ya. Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. № 2. pp. 126-128.
- 15. Prokopchuk N.R., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Latyshevich I.A. Trudy BGTU. №4. Himiya, tekhnologiya organicheskih veshchestv i biotekhnologiya. 2016. № 4. pp. 87-99.
- 16. Sokol'skaya M.K., Kolosova A.S., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Fundamental'nye issledovaniya. 2017. №10-2. pp. 290-295.
- 17. Alent'ev A.Yu., Yablokova M.Yu. Svyazuyushchie dlya polimernyh kompozicionnyh materialov. [Binders for polymer composite materials]. M.: Izd-vo MGU, 2010. 69 p.
- 18. Kraev I.D., Popkov O.V., Shul'deshov E.M., Sorokin A.E., Yurkov G.Yu. Trudy VIAM. 2017. №12. P. 5.
- 19. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G. Klei. Germetiki. Tekhnologii. 2015. № 3. pp. 6 -10.
- 20. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G., Kireeva Yu.G., Chuhlanova N.V. Sostav dlya termostojkoj dielektricheskoj polimernoj kompozicii [Composition for heat-resistant dielectric polymer composition]. Patent RF. № 2670840. 2018. Bull. № 30.