

УДК 66.002.68

. . .
 , e-mail:
 vit9991@mail.ru

Проведены исследования диэлектрических свойств синтактных материалов, разработанных на основе кремнийорганического связующего олигооксигидридсилметиленилсилоксисилана с использованием в качестве наполнителя полых керамических микросфер и полых стеклянных микросфер. Исследования показали, что диэлектрические характеристики синтактных материалов, наполненных полыми керамическими микросферами, во всех случаях заметно лучше, чем у наполненных стеклянными микросферами, что связано с химическим составом керамических микросфер, а также с повышением поверхностного сопротивления керамического наполнителя в условиях действия влажной атмосферы и агрессивных сред. Использование связующего олигооксигидридсилметиленилсилоксисилана и наполнителя на основе полых керамических микросфер для получения синтактных материалов позволяет получить сравнительно недорогие, но достаточно эффективные конструкционные сферопластики с хорошими диэлектрическими характеристиками.

SYNTACTIC maTErIaLS wITH hIgh dIELECTrIC pROpErTIES BaSEd ON SIICONE pOlyMEr

mikhailov v.a.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, e-mail: vit9991@mail.ru

Investigations of the dielectric properties of syntactic materials developed based on silicone binder oligoooksig idridsilmetilensiloksisilan using as a filler of hollow ceramic microspheres and hollow glass microspheres. Studies have shown that the dielectric characteristics of syntactic materials filled with hollow ceramic microspheres, in all cases significantly better than filled with glass microspheres that associated with the chemical composition of the ceramic microspheres as well as increasing the surface resistance of the ceramic filler in conditions of humid atmosphere, corrosive. Using oligoooksigidridsilmetilensiloksisilan binder and filler based on hollow ceramic microspheres for syntactic material provides a relatively inexpensive, but effective enough structural spheroplastic with good dielectric characteristics.

Keywords: silicone polymer, ceramic and glass hollow microspheres, dielectric permeability

Синтактные материалы (СМ) на основе кремнийорганического полимера и полых микросфер являются перспективными материалами для различных отраслей промышленности, благодаря легкости, высоким физико-механическим и теплофизическим характеристикам [1–3]. В некоторых случаях важно, чтобы синтактные материалы обладали высокими диэлектрическими свойствами, например, при использовании их в качестве конструкционного материала на объектах специального назначения: стационарные радиолокационные станции, радиотелескопы и т.д. [4–5]. Создание недорогих эффективных синтактных материалов с высокими диэлектрическими свойствами на основе полых микросфер является на сегодняшний день важной задачей. Синтактные материалы на основе полых стеклянных натрийборсиликатных микросфер (ПСМ) и кремнийорганических связующих различной природы характеризуются высокими прочностными характеристиками в сочетании с низкой плотностью, а также высокими теплофизическими показателя-

ми. Однако при исследовании возможности использования данных композиций в качестве диэлектрических материалов выяснилось, что электрические свойства таких СМ достаточно низки. Это особенно проявляется в области сверхвысоких радиочастот (СВЧ) (более 300 МГц). Кроме того, другим фактором, ограничивающим широкое использование стеклянных микросфер, является их высокая стоимость.

Целью представленной работы является исследование диэлектрических характеристик синтактных материалов, где в качестве наполнителя использовались полые керамические микросферы (ПКМ), а в качестве связующего – продукт модификации кубовых остатков при производстве кремнийорганических смол олигооксигидридсилметиленилсилоксисилан (ОГСМС).

В качестве связующего для получения СМ в данной работе использовался ОГСМС, содержащий помимо силоксановых – карбосилановые и силановые связи. Еще сравнительно недавно утверждалось, что

такие соединения вряд ли когда-нибудь найдут применение в промышленности. Однако в настоящее время установлено, что в результате термической деструкции таких полимерных связующих при температурах от 600 °С образуются термостойкие оксид и карбид кремния с сохранением исходной структуры полимера. В связи с этим, если исходный полимер содержит термостойкий наполнитель, то в результате термообработки образуется керамический композиционный материал с высокими прочностными характеристиками.

ОГСМС получают реакцией этерификации высококипящей фракции прямого синтеза метилхлорсиланов и используют в виде растворов в органических растворителях (ТУ 6-02-4-58-85). Особенностью данного связующего является его достаточно высокая термическая устойчивость и переход в керамику при сравнительно невысоких температурах 500–700 °С [1]. В качестве наполнителей для проведения исследований использовались полые керамические микросферы и полые стеклянные микросферы. ПКМ получают флотационной обработкой дымовых выбросов теплоэлектростанций (ТЭС), работающих на твердом топливе. Использованные ПКМ имели следующий состав: 57 % SiO₂, 28 % Al₂O₃, остальное – оксиды CaO, MgO, Na₂O, Fe₂O₃. Данные керамические микросферы обладают хорошей прочностью (предел прочности на сжатие 18–27 МПа), высокой термостойкостью (микросферы не теряют свойств до температуры 1300 °С) и инертностью. В качестве ПСМ использовались стеклянные микросферы, представляющие собой инертные, сферические кварцевые частицы, наполненные воздухом, размер частиц 30–40 мкм. Технология приготовления образцов заключалась в смешении связующего и полых микросфер до достижения консистенции «влажного песка», последующего формования композиции при давлении 0,3 МПа и последующей термообработке до температуры 800 °С. Определение диэлектрической проницаемости проводили в объемном резонаторе на частоте 9,8 ГГц в соответствии с ГОСТ 27496.2 – 87. Термогравиметрический анализ проводился с использованием термовесов TGA-400. Для исследования процессов, происходящих в синтактном материале при высокой температуре и нахождении области образования стабильной структуры, был использован рентгенодифрактометрический анализ, проведенный на дифрактометре D8 ADVANCE. Элементный состав полых керамических микросфер проводился рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Спектроскан МАКС-Г».

Диэлектрические свойства СМ в значительной степени должны определяться как природой связующего и наполнителя, так и их соотношением [6–7]. Для гетерогенных систем существует аналитическое соотношение (формула Лихтенкера) [8], связывающая диэлектрическую проницаемость композиции с диэлектрическими проницаемостями компонентов:

$$\ln \epsilon_r = \theta_1 \ln \epsilon_{r1} + \theta_2 \ln \epsilon_{r2},$$

где ϵ_{r1} и ϵ_{r2} – диэлектрическая проницаемость соответственно 1-го и 2-го компонентов;

θ_1, θ_2 – объемные доли соответственно 1-го и 2-го компонентов.

В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные значения диэлектрической проницаемости СМ с полым керамическим и стеклянным наполнителем.

Из табл. 1 видно, что расчетные значения диэлектрической проницаемости меньше экспериментальных, что можно объяснить наличием сорбированной влаги за счет появления открытых пор в СМ при низкой объемной концентрации ОГСМС. Сравнивая расчетные и экспериментальные значения диэлектрической проницаемости, можно сделать вывод, что они в большей степени различаются у тех СМ, где в качестве наполнителя использованы стеклянные микросферы. Как показали проведенные исследования, диэлектрические характеристики СМ, наполненных ПКМ, во всех случаях заметно лучше, чем у наполненных стеклянными микросферами. Это связано с повышением поверхностного сопротивления наполнителя как во влажной атмосфере, так и в условиях действия агрессивных реагентов: хлористого водорода, диоксида серы, азота и др. [3]. Исследования показали, что с увеличением содержания ОГСМС в синтактном материале, тангенс угла диэлектрических потерь возрастает в меньшей степени при использовании керамических микросфер, чем в случае использования стеклянных микросфер. Как показали проведенные испытания, диэлектрические характеристики СМ, наполненных ПКМ, во всех случаях заметно лучше, чем у наполненных стеклянными сферами. Казалось бы, это является противоречивым фактом, так как плотность композиций с наполнителем ПКМ в 1,3–1,5 раза выше, а тангенс угла диэлектрических потерь должен в более плотных средах. Однако в этом случае надо учитывать то, что ПКМ в отличие от ПСМ содержат минимальное количество щелочных и щелочноземельных ионов металлов, которые, как правило, не способствуют высоким диэлектрическим характеристикам.

Проведенный уточненный химический анализ ПКМ на спектрофлуориметре «Спектроскан МАКС-Г» показал, что они имеют следующий элементный состав, % масс.:

| | |
|--------------------------------------|-----|
| SiO ₂ | 57 |
| Al ₂ O ₃ | 28 |
| CaO..... | 3 |
| MgO..... | 1,4 |
| Na ₂ O..... | 2,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,8 |
| Углерод и другие компоненты..... | 5 |

Экспериментальные и расчетные значения диэлектрической проницаемости СМ с полым керамическим и стеклянным наполнителем

1

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

ПКМ содержат в своем составе значительное количество кремнезема, который, как известно, является одним из диэлектриков с наименьшим тангенсом угла диэлектрических потерь, и малоподвижный ион алюминия [3]. При этом использование наполнителя ПКМ, в силу отсутствия легкоподвижных атомов щелочных металлов, позволяет получать композиционные материалы, диэлектрические характеристики которых мало зависят от изменения внешних условий: температуры, влажности и т.д.

Наряду с исследованием диэлектрических характеристик синтактных материалов, содержащих в качестве наполнителя полые керамические микросферы, были изучены и процессы термодеструкции.

Исходя из теоретических предпосылок [2], можно предположить, что интенсивные процессы термодеструкции, сопровождаемые существенным изменением физико-механических и теплофизических свойств полимера и переходом его в керамообразное состояние, будут происходить при температурах выше 400°C. Можно ожидать, что силанольные группы на поверхности микросфер [3] будут

способствовать деструкции ОГСМС по основной цепи. Для этого был проведен термогравиметрический анализ, с использованием термовесов TGA-400. Термогравиметрические кривые, представленные на рисунке, показывают, что наибольшие потери массы наблюдаются при наименьшем содержании связующего и не превышают 35% (кривая 4).

Для исследования процессов, происходящих в синтактном материале при высокой температуре и нахождении области образования стабильной структуры был использован рентгенодифрактометрический анализ, проведенный на дифрактометре D8 ADVANCE. При температурах до 400°C преобладает аморфная фаза. При дальнейшем увеличении температуры начинаются процессы термодеструкции, сопровождающиеся значительным увеличением кристаллической фазы в СМ. При температуре 800°C образуется кристаллическая фаза, представляющая собой в основном α -кварц и муллит. При дальнейшем повышении температуры состав кристаллической фазы синтактного материала существенно не изменяется.

Свойства синтактного материала с содержанием связующего ОГСМС 15% (об)

| Характеристики синтактного материала | Показатель | Метод |
|-------------------------------------------|------------------------|-----------------|
| 1. Прочность при сжатии, не менее | 4,5 МПа | ГОСТ 4651-82 |
| 2. Коэффициент теплопроводности, не более | 0,2 Вт/м К | ГОСТ 23630.2-79 |
| 3. Кажущаяся плотность | 350 кг/ м ³ | ГОСТ 409-77 |

После процесса термообработки изменяются как физико-механические, так и теплофизические характеристики синтактного материала (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что диэлектрические характеристики СМ, наполненных ПКМ, во всех случаях заметно лучше, чем у наполненных стеклянными микросферами, что связано с повышением поверхностного сопротивления наполнителя как во влажной атмосфере, так и в условиях действия агрессивных реагентов.

Исследования показали, что с увеличением содержания ОГСМС в синтактном материале, тангенс угла диэлектрических потерь возрастает в меньшей степени при использовании керамических микросфер, чем в случае использования стеклянных микросфер.

Использование в качестве связующего ОГСМС и наполнителя ПКМ для получения синтактных материалов позволяет получить сравнительно недорогие, но достаточно эффективные конструкционные сферопластики с хорошими диэлектрическими характеристиками для различных областей науки и техники. Кроме того, дополнительно решаются экологические проблемы, связан-

ные с вопросом утилизации дымовых выбросов ТЭС.

1. Селиванов О.Г., Михайлов В.А. Теплоизоляционные синтактовые материалы на основе термостойкого кремнийорганического полимера // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 7. – С. 12–13.

2. Чухланов В.Ю., Дуденкова Л.А., Акчурина И.С. Термическая деструкция синтактных пенопластов с полиорганосилоксановым связующим // Пластические массы. – 1999. – № 12. – С. 26–27.

3. Чухланов В.Ю., Сысоев Э.П. Применение полых микросфер в кремнийорганических синтактных пенопластах // Стекло и керамика. – 2000. – № 2. – С. 11.

4. Чухланов В.Ю., Ионова М.А. Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисилоаном // Пластические массы. – 2012. – № 7. – С. 10–13.

5. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. – 2013. – № 9. – С. 8–10.

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

7. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Связующие для радиопрозрачных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированной алкоксисиланами // Материаловедение. – 2015. – № 6. – С. 31–36.

8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Исследование диэлектрических свойств синтактических пен на основе кремнийорганического связующего // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 8. – С. 26–29.