УДК 541.64

Кремнийорганические клеи-герметики полиаддиционного отверждения как электроизоляция

Polyaddition silicone adhesive sealants as electrical insulation

А.С. ИВАНИЦКИЙ, Л.И. БОЙКО, А.А. КОРДО, О.В. ТОМЧАНИ

A.S. IVANITSKY, L.I. BOYKO, A.A. KORDO, O.V. TOMCHANI

ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, Калужская область, Россия

Obninsk Research and Production Enterprise Technologiya named after A.G. Romashin, Obninsk, Kaluga Region, Russia

kordoaa@technologiya.ru

Исследовано влияние температуры и повышенной влажности воздуха на электрические характеристики кремнийорганических клеев-герметиков полиаддиционного отверждения ГПО-2 и ГПО-15-3. Показана потенциальная возможность применения этих материалов в качестве электроизоляционных компаундов и герметиков при температурах от -100 до 300°С.

Ключевые слова: кремнийорганические материалы, электрические характеристики, температура, влажность, электрическая изоляция, компаунды, герметики, силикон

The effect of temperature and high air humidity on the electrical characteristics of organosilicon adhesive sealants GPO-2 and GPO-15-3 has been investigated. Potential application of these materials as electrical insulating compounds and sealants at temperatures from -100 to 300°C has been shown.

Keywords: organosilicone materials, electrical characteristics, temperature, humidity, electrical insulation, compounds, sealants, silicone

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-53-56

Введение

Эластичные материалы на силоксановой основе, даже в случае изначально неэлектротехнического назначения, зачастую обладают хорошими электрическими свойствами и могут выполнять роль электроизоляционных компаундов и герметиков [1–5]. Это, с одной стороны, существенно расширяет области их применения, а с другой, позволяет за счет присущих им достоинств существенно улучшить технические характеристики электрической и электронной аппаратуры. Частично эти сведения представлены в [6, 7].

Определенный интерес с этой точки зрения представляют и разработанные для специального применения кремнийорганические клеи-герметики ГПО-2 ТУ 1-596-483-2014 и ГПО-15-3 ТУ 1-596-522-2015 на основе олигодиметилсилоксанов полиаддиционного отверждения. В настоящей статье изложены результаты исследования этих материалов с целью предварительной оценки возможности их использования в качестве электроизоляции.

Метод исследования

Для достижения поставленной цели изучались основные электрические свойства клеев-герметиков ГПО-2 и ГПО-15-3 и влияние на них температуры (T) в диапазоне от -150 до 300°С и относительной влажности воздуха ≈ 95% при комнатной (20–25°С) температуре. Необходимый температурный режим создавался управляемыми электрическими термокамерами, а воздействие повышенной влажности – экспозицией испытуемых образцов в течение заданного времени над поверхностью воды в закрытом сосуде.

В качестве измеряемых характеристик были выбраны: удельное объемное сопротивление (ρ_v), относительная диэлектрическая проницаемость (ε), тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) и электрическая прочность ($E_{пр}$). Указанные характеристики измерялись в соответствии с ГОСТ 6433.2-71 (ρ_v), ГОСТ 22372-77 (ε и $tg\delta$) и ГОСТ 6433.3-71 ($E_{пр}$). Измерения ρ_v, ε и $tg\delta$ в исходном состоянии и в процессе влагопоглощения выполнялись в условиях комнатной среды по ГОСТ 6433.1-71, а исходных значений $E_{пр}$ – в трансформаторном масле при комнатной температуре. При температурах, отличных от комнатной, измерения осуществлялись непосредственно в термокамере: ρ_v, ε и $tg\delta$ – при скорости охлаждения или нагрева ⎪1°С/мин⎪, а $E_{пр}$ – по достижении температуры нагрева 200°С (в кремнийорганической жидкости ПМС-25) и 300°С (на воздухе).

Значения ρ_v определялись при напряжении 100 В: в комнатной среде через одну минуту после подачи напряжения, а при температурных воздействиях – уже его остаточное, установившееся значение.

Диэлектрические характеристики ε и $tg\delta$ измерялись на частоте (f) от 50 Гц до 1 МГц; при воздействии температур, отличных от комнатной, использовались частоты 1, 3 и 10 кГц, а при влагопоглощении – от 100 Гц.

Образцы для испытаний были изготовлены согласно указанным техническим условиям, предусматривающим, в том числе, и термообработку при 150°С в течение 4,5 ч. При значительных промежутках времени между изготовлением и измерением характеристик образцы успевают поглотить из воздуха некоторое количество влаги, способной в той или иной степени изменить эти характеристики, особенно ρ_v и $tg\delta$. Поэтому для обеспечения единообразия исходного уровня электрических свойств готовые образцы подвергались кондиционированию путём выдержки их при 120°С в течение 2 ч и до испытания находились в герметично закрытом сосуде с активным силикагелем. При этом, с одной стороны, из образцов удалялась практически вся сорбированная после термообработки влага, а с другой, в них не происходило каких-либо физико-химических изменений в дополнение к вызванным термообработкой.

Влияние температуры

Электрические характеристики ГПО-2 и ГПО-15-3 и данные по влиянию на них температуры приведены в таблицах 1, 2 и на рис. 1–3. В таблицах для иллюстрации необходимости кондиционирования (особенно для ГПО-15-3) приведены некоторые данные и для некондиционированных образцов. Значения ρ_v для T выше и

ниже комнатной, как указывалось выше, являются остаточными. Они совпадают с «одноминутными» только при $T \gtrsim 150$°C.

Таблица 1. Влияние температуры на ρ_v и $E_{пр}$ ГПО-2 и ГПО-15-3.

Характеристика	T, °C	ГПО-2	ГПО-15-3
ρ_v, Ом·м	-150	$> 4 \cdot 10^{14}$	$> 4 \cdot 10^{14}$
	-100	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$
	-50	$1 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$
	20–25 (неконд.)	$9 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{13}$
	20–25	$3 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
	50	$1 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
	150	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$
	200	$1 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{12}$
	300	$7 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$
$E_{пр}$, кВ/мм	20–25	22,5	11,1
	200	> 15,0	10,2
	300	> 13,5	7,7

Из таблицы 1 видно, что для обоих материалов при $T < 0$°C наблюдается монотонное падение ρ_v. На зависимостях $\rho_v(T)$ каждого из материалов не обнаружено ни одной особой области, позволяющей связать её с характером молекулярного движения в них. При этом вплоть до 300°C значения ρ_v и ГПО-2, и ГПО-15-3 остаются довольно высокими, намного превышающими 10^7 Ом·м – условную границу между диэлектриками и полупроводниками. И до этой температуры вклад объёмной электропроводности в tgδ обоих материалов остаётся ничтожно малым по сравнению с его измеренными значениями, приведёнными в таблице 2.

Из таблицы 1 также видно, что нагрев материалов не приводит к значительному ухудшению $E_{пр}$. Это, в особенности, относится к ГПО-2. Его образцы при 200°C выдержали без пробоя предельное напряжение испытательной установки 20 кВ, а при 300°C имело место перекрытие по поверхности образцов. Поэтому вместо конкретных чисел для $E_{пр}$ в этих условиях указаны оценочные значения, соответствующие упомянутым предельному напряжению и напряжению перекрытия.

Величины ε и tgδ, как следует из таблицы 2, претерпевают в диапазоне минус 150–300°C довольно значительные изменения. Рассмотрим их более детально по зависимостям $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta(T)$ на рис. 1 и 2.

При $T < 0$°C характер зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta(T)$ у обоих материалов совпадает. Почти в одной и той же области -(80–125)°C наблюдается довольно резкое падение ε при снижении температуры, сопровождаемое максимумом tgδ. Зависимость температуры проявления этого процесса от частоты указывает на его релаксационный характер. Поскольку используемая измерительная аппаратура не позволяла отсчитывать значения tgδ с температурными интервалами, достаточно малыми для уверенной локализации его максимумов, энергия активации этой релаксации была рассчитана по температурно-частотным положениям не максимумов, а точек прекращения резкого падения ε, определенных при кусочно-линейной аппроксимации зависимостей $\varepsilon(T)$. Полученная величина ≃ 240 кДж/моль однозначно указывает на дипольно-сегментальный характер этой релаксации, связанной с переходом полимерной основы материалов через область стеклования (α-процесс). Описанная выше ситуация сделала невозможной и оценку температуры стеклования по температурно-частотным положениям максимумов tgδ, как это выполнено, например, в [9]. Поэтому такая оценка, давшая величину ≃ -120°C, осуществлена согласно [10] по тем же точкам прекращения резкого падения ε. Полученная температура требует уточнения ввиду значительного (3–4 порядка величины) отличия частот, на которых выполнялись измерения, от 1 Гц. Следует отметить, что у обоих материалов никак не проявляется свойственная их полимерным основам кристаллизация вблизи -60°C. По-видимому, она подавляется из-за большого объёмного содержания наполнителей.

При $T > 0$°C ход кривых $\varepsilon(T)$ и $\mathrm{tg}\delta\ (T)$ у ГПО-2 и ГПО-15-3 существенно различается.

У ГПО-2 с ростом температуры имеет место почти монотонное падение ε. При этом в области 50–100°C наблюдаются небольшие максимумы tgδ. Их температурные положения и определенная по ним энергия активации ≈ 110 кДж/моль указывают на дипольно-сегментальную природу. Эту релаксацию можно связать с по-

Таблица 2. Влияние температуры на ε и tgδ ГПО-2 и ГПО-15-3.

Характеристика	T, °C	ГПО-2 на частоте, кГц			ГПО-15-3 на частоте, кГц		
		1	3	10	1	3	10
ε	-150	3,0	3,0	3,0	3,4	3,4	3,4
	-100	3,2	3,1	3,1	3,7	3,7	3,6
	-50	3,2	3,2	3,2	3,7	3,7	3,6
	20–25 (неконд.)	3,0	–	–	3,9	–	–
	20–25	3,0	3,0	3,0	3,6	3,6	3,5
	50	3,0	3,0	3,0	3,7	3,6	3,5
	150	2,9	2,9	2,9	3,8	3,6	3,5
	200	2,8	2,8	2,8	3,8	3,7	3,5
	300	2,7	2,7	2,7	4,0	3,8	3,6
tgδ	-150	0,001	0,001	0,0001	0,003	0,003	0,003
	-100	0,007	0,010	0,008	0,008	0,008	0,009
	-50	0,001	0,002	0,001	0,005	0,008	0,008
	20–25 (неконд.)	0,003	–	–	0,023	–	–
	20–25	0,001	0,001	0,0006	0,009	0,008	0,007
	50	0,002	0,002	0,001	0,021	0,016	0,012
	150	0,002	0,002	0,001	0,052	0,039	0,029
	200	0,004	0,003	0,002	0,055	0,042	0,031
	300	0,010	0,007	0,005	0,067	0,053	0,037

Таблица 3. Влияние повышенной влажности на электрические характеристики ГПО-2 и ГПО-15-3.

Состояние образцов		ГПО-2				ГПО-15-3			
		δ_m	ρ_v, Ом·м	10^3 Гц		δ_m	ρ_v, Ом·м	10^3 Гц	
				ε	tgδ			ε	tgδ
Исходное		0	$3 \cdot 10^{13}$	3,0	0,001	0	$6 \cdot 10^{13}$	3,6	0,021
После влагопоглощения в течение, суток	1	0,16	$2 \cdot 10^{13}$	3,0	0,004	0,32	$1 \cdot 10^{13}$	3,9	0,022
	7	0,17	$2 \cdot 10^{13}$	3,0	0,004	0,39	$1 \cdot 10^{13}$	4,2	0,039
	14	0,17	$1 \cdot 10^{13}$	3,0	0,004	0,47	$1 \cdot 10^{13}$	4,2	0,042
	28	0,17	$1 \cdot 10^{13}$	3,1	0,006	0,49	$1 \cdot 10^{13}$	4,3	0,043
	56	0,18	$8 \cdot 10^{12}$	3,1	0,007	0,52	$1 \cdot 10^{13}$	4,4	0,045

ляризацией полимерной основы на её границах с наполнителем (α′-процесс), а её малой интенсивностью объяснить отсутствие её влияния на ε(*T*). Рост tgδ при *T* > 100°C с сохранением его «релаксационной» зависимости от частоты при упомянутом одновременном падении ε объяснить на основе имеющихся данных затруднительно, этот вопрос требует дополнительного изучения.

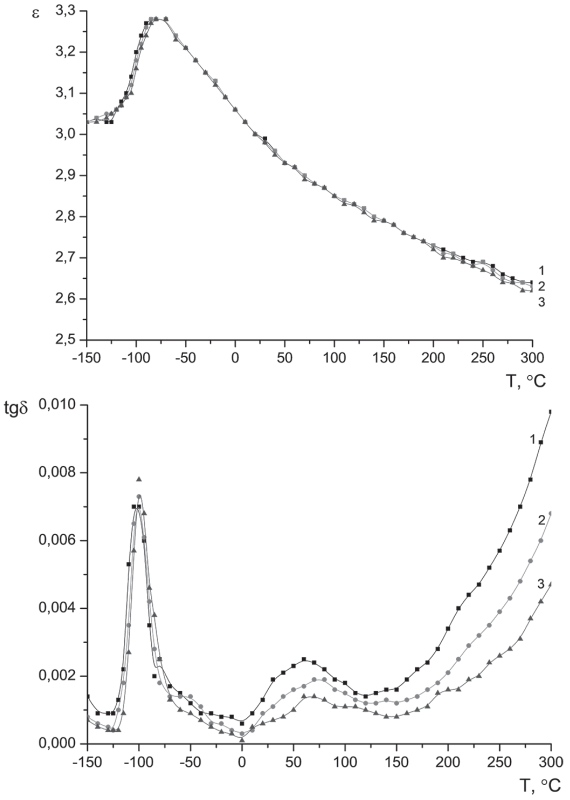

Рис. 1. Температурные зависимости ε и tgδ ГПО-2 на частотах 1 (*1*), 3 (*2*) и 10 (*3*) кГц.

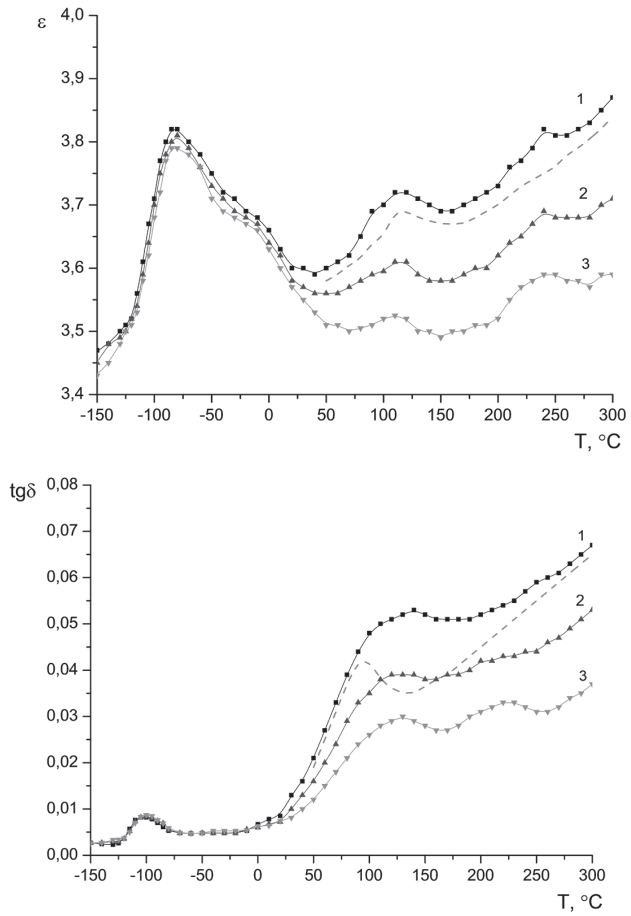

Рис. 2. Температурные зависимости ε и tgδ ГПО-15-3 на частотах 1 (*1*), 3 (*2*) и 10 (*3*) кГц

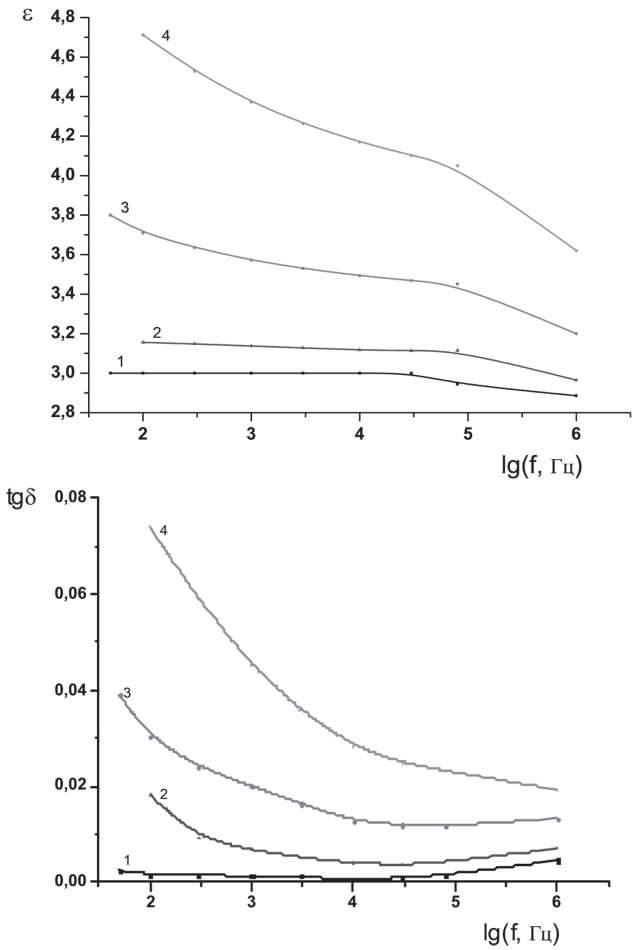

Рис. 3. Частотные зависимости ε и tgδ ГПО-2 (*1, 2*) и ГПО-15-3 (*3, 4*) после кондиционирования (*1, 3*) и воздействия повышенной влажности в течение 56 суток (*2, 4*).

У ГПО-15-3 с ростом температуры заметно увеличиваются и ε, и tgδ, причём выше 100°C на обеих зависимостях наблюдаются подобия максимумов. Вид обеих кривых позволил предположить, что при указанных температурах в материале происходит дополнительное структурообразование. Это подтвердилось при повторном испытании тех же образцов, показавшем некоторое уменьшение ε и tgδ и явную нормализацию их температурных зависимостей. Для *f* = 1 кГц это проиллюстрировано на рис. 2 пунктиром. Откорректированные таким путём температурно-частотные положения максимумов tgδ и найденная по ним энергия активации около 140 кДж/моль, как и в случае ГПО-2, указывают на α′-процесс. Увеличение ε и tgδ при дальнейшем нагреве с сохранением прежнего характера их зависимости от частоты свидетельствуют о возможности ещё одного релаксационного процесса – при *T* > 300°C. Он, по-видимому, будет происходить в полярных компонентах наполнителя. При этом одновременно в этой области температур для исследуемых материалов начинается переход из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Более полно, чем в таблице 2, влияние частоты на диэлектрические характеристики обоих материалов иллюстрируется графиками *1* и *3* на рис. 3. Величины ε и tgδ и характер их зависимостей от частоты указывают на довольно слабую полярность ГПО-2, в то время как полярность ГПО-15-3 выражена намного сильнее. Собственно, следствием этого и является то, что диэлектрические характеристики первого заметно лучше, чем у второго. При этом, как и при температурных воздействиях, вкладом ρ_V в tgδ можно пренебречь (вплоть до 50 Гц).

В силу своей «низкотемпературности» α-процесс на рассматриваемых графиках не отражается. Что же касается α′-процесса, то участки кривых tgδ(*f*) на частотах 50 Гц – 1 кГц могут быть правыми ветвями этих зависимостей после их перехода через максимумы на более низких частотах. Расчет показывает, что эти максимумы должны находиться ниже 10 Гц у ГПО-2 и около 100 мГц у ГПО-15-3. При этом можно ожидать, что сами максимальные значения tgδ будут намного больше его величин на рис. 3. Из-за неод-

нородности материалов, связанной с наличием наполнителей, их низкочастотное (в районе 1 Гц и менее) «диэлектрическое» поведение может существенно осложниться миграционной поляризацией (она же поляризация Максвелла-Вагнера, межслоевая и т.п.) [10, pp. 33–36].

Влияние повышенной влажности

Влияние повышенной влажности на электрические характеристики ГПО-2 и ГПО-15-3 отражено в таблице 3 и на графиках *2, 4* рис. 3. В таблице 3 приведены и значения относительного приращения массы (δ_m) за счёт поглощённой воды.

Как видно из таблицы 3, влагонасыщение ГПО-2, близкое к равновесному, достигается уже в первые несколько суток испытания. У ГПО-15-3 этот процесс более длительный. Наибольшее значение δ_m, особенно у ГПО-2, меньше 1%, так что оба материала можно считать гидрофобными [11]. Изменения ρ_v, ε и tgδ у них обоих достаточно малы, что вместе с малыми δ_m свидетельствует о высокой влагостойкости.

Более полное, чем в таблице 3, представление об изменении диэлектрических характеристик по окончании данного испытания дают графики *2* и *4* на рис. 3. Они показывают, что в результате испытания, несмотря на относительно малое водопоглощение, увеличилась полярность материалов, особенно ГПО-15-3. Это, очевидно, связано с большой ε (≃80) воды. Не исключен также и некоторый сдвиг α′-релаксации к более высоким частотам из-за пластифицирующего влияния сорбированной воды. Как и при температурных воздействиях, влагопоглощение в течение 56 суток не приводит к росту вклада объёмной электропроводности в tgδ до уровня, сопоставимого с измеренными значениями этой характеристики.

Выводы

Результаты проведённой работы, в целом, показывают, что при температурах от -100 до 300°С и длительном воздействии повышенной влажности воздуха исследованные клеи-герметики полиаддиционного отверждения сохраняют свойства электроизоляции хорошего качества. При этом они гидрофобны, так что имеется потенциальная возможность их применения в качестве влагозащитных материалов.

Сопоставление полученных данных с аналогичными данными для поликонденсационных полисилоксанов холодного отверждения типа ВИКСИНТ [12, 13] показывает, что ГПО-2 и ГПО-15-3 по основным своим характеристикам не уступают им, а по $E_{пр}$ и ρ_v, особенно при повышенных температурах, даже превосходят.

Литература

1. Кандыбко А.М., Бойко Л.И., Котухова А.М., Новикова С.Г., Савенкова А.В., Чегодаев П.П. Влияние воды и температуры на электрические свойства герметика Виксинт У-4-21. // Пластические массы. – 1985, №11, с. 20–22.
2. Бойко Л.И., Рохлина М.Л., Новикова С.Г., Чегодаев П.П. Электрические свойства некоторых фторсилоксановых герметиков. // Каучук и резина. – 1984, №7, с. 15–18.
3. Бойко Л.И., Рохлина М.Л., Чегодаев П.П. Электрофизические свойства и молекулярная подвижность сшитого полиметилтрифторпропилсилоксана. // Высокомолекул. соед. – 1997, Серия А, том 39, с. 265–269.
4. Донской А.А., Баритко Н.В., Елисеев О.А., Туманов В.А. Герметизирующие материалы для радиоэлектронной промышленности. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011, №1, с.19–29.
5. Герасимов Д.М., Елисеев О.А., Тишкин И.С. Фторсилоксановые герметики. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013, №3, с.19–29.
6. Кордо А.А., Иваницкий А.С., Бойко Л.И. Электрические свойства кремнийорганических клеев-герметиков. //Материалы XII Международной конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, октябрь 2019 г. (в печати).
7. Томчани О.В., Бойко Л.И., Алексеева Е.И., Рускол И.Ю. Исследования по созданию кремнийорганических материалов для клеевых соединений. // Материалы XII Международной конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, октябрь 2019 г. (в печати).
8. Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Нгуен Л.Х., Лущейкин Г.А., Аристов В.М. Определение температуры стеклования эпоксисилоксановой композиции термическими методами анализа. // Пластические массы. – 2017, №7–8, с. 34–37.
9. Иваницкий А.С., Кордо А.А., Бойко Л.И., Томчани О.В. Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание. // Пластические массы. – 2019, №3–4, С. 28–31.
10. Ku Chen C., Liepins R. Electrical properties of polymer. – Munich, Vienna, New York: Hanser Publichers, 1987. – 390p.
11. Заиков Г.Е. Диффузия и сорбция в полимерах водных растворов электролитов. // Успехи химии. – 1985, том LIV, вып. 9, с. 1505–1526.
12. Справочник «Авиационные материалы», том 9. Клеи, герметики, резиновые и уплотнительные материалы, жидкости для гидросистем. 1973.
13. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник – Л.: Химия, 1982. – 317 с.