

УДК 665.7.035.8

В.Ю. Чухланов<sup>1</sup>, Д.В. Жилин<sup>1</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

*Рассмотрены вопросы исследования влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана. Приведены сравнительные диэлектрические характеристики получаемых материалов.*

**Ключевые слова:** термостабилизаторы, герметик на основе полидиметилсилоксана.

V.Yu. Chuklanov<sup>1</sup>, D.V. Zhilin<sup>1</sup>

## STUDY OF THERMOSTABILIZER EFFECT UPON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF SEALANTS BASED ON POLYDIMETHYLSILOXANE

*The study of thermostabilizer effect upon the dielectric properties of sealants based on polydimethylsiloxane is given in the present paper. The comparison of dielectric characteristics of produced materials is also presented.*

**Keywords:** thermostabilizers, sealant on the base of polydimethylsiloxane.

---

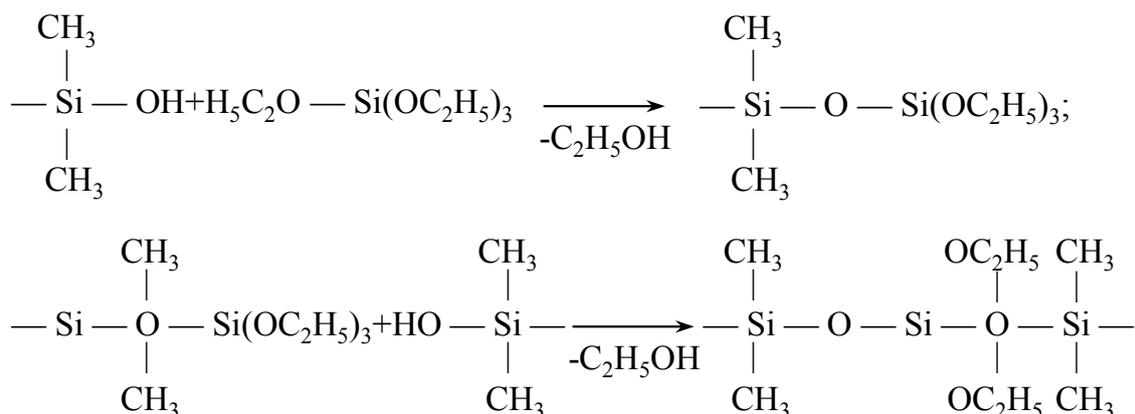
<sup>1</sup>Владимирский государственный университет [Vladimir State University] E-mail: prkom@vlsu.ru

Интенсивное развитие авиационной и космической техники требует создания новых перспективных материалов для высокоскоростных летательных аппаратов. Возникают серьезные проблемы, связанные с необходимостью создания и использования герметизирующих составов с высокими диэлектрическими характеристиками.

В связи этим особый интерес вызывает использование композиций на основе кремнийорганических полимерных материалов, обладающих высокой устойчивостью к внешним воздействиям и работоспособностью в экстремальных условиях. Несомненный интерес для достижения этих целей представляют эластомеры, выдерживающие резкие перепады температур и ударные нагрузки, и в частности полиорганосилоксаны, характеризующиеся высокой термической стойкостью [1].

Однако использование в течение длительного времени составов с полидиметилсилоксановыми связующими возможно лишь до температуры 230°C. Это связано с тем, что при более высоких температурах наблюдается поглощение связующим кислорода воздуха. Процесс сопровождается необратимым изменением физико-механических свойств герметика, в частности снижением относительного удлинения. Для замедления данных процессов в полимерные материалы вводят такие виды термостабилизаторов, которые позволяют повысить температуру эксплуатации. Исследования в данной области показали, что эффективными термостабилизаторами полиорганосилоксанов являются соединения переходных металлов [2, 3]. Введение данных добавок позволяет повышать температуру эксплуатации до 270°C. В работе [4] в качестве модификаторов использовались аморфный бор и рутильная форма диоксида титана как наиболее эффективные ингибиторы процесса термической деструкции полидиметилсилоксана. Однако влияние большинства из них на диэлектрические характеристики в СВЧ диапазоне недостаточно исследовано. Целью являлось исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства полидиметилсилоксанового связующего.

В качестве объекта исследования был использован герметик на основе низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука СКТН-А с концевыми гидроксильными группами с добавлением наполнителя – полых керамических микросфер (ценосфер). Данная композиция выбрана ввиду имеющихся исследований, показывающих ее высокие диэлектрические характеристики и возможность применения в качестве герметизирующего состава [5]. Композиция готовилась путем смешивания в лабораторном смесителе, куда вводились низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук, наполнитель, термостабилизатор и отвердитель катализатор – К-18, представляющий собой смесь тетраэтоксисилана и диэтилдикаприлата олова. Использование данного катализатора позволяет проводить процесс получения образцов при комнатной температуре [6]. Процесс отверждения сопровождался взаимодействием концевых гидроксильных групп с реакционноспособными этоксигруппами тетраэтоксисилана и выделением этилового спирта [7].



В результате реакции образуется полидиметилсилоксан, имеющий повышенную термическую устойчивость и приемлемые диэлектрические характеристики. Полученную композицию подвергали формованию – наносили на поверхность стекла через фильеру, после чего выдерживали данную пленку в течение 72 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Диэлектрическая проницаемость полученных образцов измерялась с помощью квазиоптического метода, подробно описанного в работе [8] и основанного на измерении угла Брюстера СВЧ волн на лабораторной установке. Согласно методике в случае незначительных диэлектрических потерь материала ( $\text{tg}\delta \leq 0,2$ ) коэффициент отражения (при угле  $\varphi = \varphi_0$ ) проходит через острый минимум, что позволяет определить  $\epsilon'$  с погрешностью  $< 2\%$  по формуле:

$$\epsilon' = \text{tg}^2 \varphi. \quad (1)$$

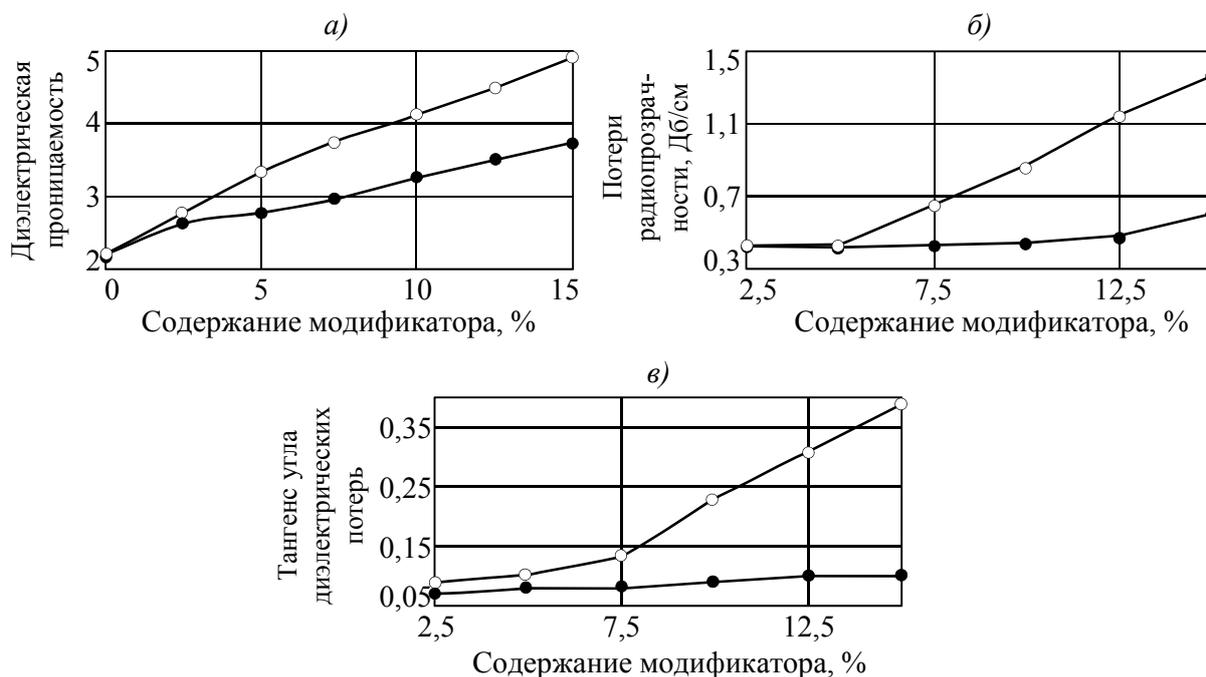
Исследования проводились на частоте 9,7 ГГц в открытом пространстве. Диэлектрические потери определяются по поглощению энергии при прохождении излучения через образец. Излучение, отраженное от металлической пластинки, пропускается под углом падения, равным углу Брюстера, через образец, который помещается между пластиной и приемником. При указанных выше условиях тангенс угла диэлектрических потерь определяется по формуле:

$$\text{tg}\delta = \frac{B\lambda}{8,68\pi} \sqrt{1 + \epsilon'}, \quad (2)$$

где  $B$  – потери (дБ) на единицу толщины образца;  $\lambda$  – длина волны в свободном пространстве, равная 3,2 см.

По результатам исследования на основании вышеприведенной методики с помощью разработанной программы в среде Mathcad был рассчитан тангенс угла

диэлектрических потерь. При введении аморфного бора и диоксида титана происходит увеличение диэлектрической проницаемости полиорганосилоксановой пленки (см. рисунок, *a*).



Зависимости диэлектрической проницаемости (*a*), потери радиопрозрачности (*б*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*в*) от содержания модификатора аморфного бора (○) или диоксида титана (●)

Это объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость обоих модификаторов достаточно высока, что приводит к резкому увеличению диэлектрической проницаемости. При этом введение диоксида титана в аналогичном количестве приводит к увеличению диэлектрической проницаемости в несколько меньшей степени (по сравнению с введением бора).

Одним из основополагающих диэлектрических показателей является значение потери радиопрозрачности. Прямые измерения данного показателя под углом Брюстера позволили оценить его значения с тем и другим модификатором. На рисунке, *б* показаны потери радиопрозрачности в зависимости от содержания модификаторов в композиции.

Как видно из графика, введение диоксида титана не приводит к существенному изменению радиопрозрачности. Это объясняется достаточно высокими диэлектрическими свойствами данного материала, обусловленными сильной ковалентной связью между атомами кислорода и титана в молекуле. Наибольшие потери радиопрозрачности наблюдаются при введении аморфного бора. Данное явление объясняется наличием полупроводниковых свойств у данного модификатора.

Экспериментальное определение двух параметров, таких как радиопрозрачность и диэлектрическая проницаемость, позволяет легко рассчитать чрезвычайно важный параметр – тангенс угла диэлектрических потерь исходя из уравнения (2). Результаты расчетов тангенса угла диэлектрических потерь приведены на рисунке, *в*.

Можно заметить, что данная величина коррелирует с радиопрозрачностью рассматриваемого материала. Как и следовало ожидать, наилучшие диэлектрические

характеристики отмечаются у полимерных композиций, модифицированных диоксидом титана.

Естественно, модификаторы помимо диэлектрических характеристик будут оказывать влияние и на другие свойства, в частности на физико-механические (см. таблицу), которые весьма актуальны для практического использования.

#### Физико-механические свойства модифицированного полидиметилсилоксана

Состав герметика	Прочность при растяжении	Прочность при отрыве от стали	Относительное удлинение, % (не менее)	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
	МПа			
Полидиметилсилоксан (100%)	0,25	0,08	430	980
Полидиметилсилоксан (90%) + + аморфный бор (10%)	0,25	0,15	400	1020
Полидиметилсилоксан (90%) + + диоксид титана (10%)	0,41	0,21	210	1110

В результате исследований показано, что в качестве термостабилизатора при изготовлении диэлектрических материалов, работающих в условиях сверхвысоких частот, более предпочтительно использование диоксида титана, так как введение аморфного бора в качестве термостабилизатора приводит к снижению радиопрозрачности и ухудшению диэлектрических характеристик полидиметилсилоксана. Таким образом, диоксид титана может являться эффективным термостабилизатором и модификатором для композиций на основе полиорганосилоксанов, в частности для использования в качестве герметизирующих составов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир. 2003. 368 с.
2. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение /Под ред. М.В. Соболевского. М.: Химия. 1985. 264 с.
3. Кашуркин Н.А., Клочков В.И., Кесарев О.В. Термостабилизаторы для силоксановых каучуков //Каучук и резина. 1978. №12. С. 13–14.
4. Дуденкова Л.А., Акчурина И.С., Чухланов В.Ю. Термическая деструкция синтактных пенопластов с полиорганосилоксановым связующим //Пластические массы. 1999. №12. С. 26–27.
5. Chukhlanov V.Yu., Tereshina E.N. Polyorganosiloxane-Based Heat-Resistant Sealant with Improved Dielectric //Characteristics Polymer Science. 2007. Ser. C. V. 49. №3. P. 288–291.
6. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. 112 с.
7. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М.: Химия. 1972. 392 с.
8. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия. 1988. 157 с.

#### REFERENCES LIST

1. Gurtovnik I.G., Sokolov V.I., Trofimov N.N., Shalgunov S.I. Radioprozrachnye izdelija iz stekloplastikov [Radioparent of fiberglass products]. M.: Mir. 2003. 368 s.
2. Oligoorganosiloksany. Svoystva, poluchenie, primenenie [Oligo-organosiloxanes. Properties, production, use] /Pod red. M.V. Sobolevskogo. M.: Himija. 1985. 264 S.
3. Kashurkin N.A., Klochkov V.I., Kesarev O.V. Termostabilizatory dlja siloksanovyh kauchukov [Heat stabilizers for silicone rubber] //Kauchuk i rezina. 1978. №12. S. 13–14.
4. Dudenkova L.A., Akchurina I.S., Chuhanov V.Ju. Termicheskaja destrukcija sintaktnyh penoplastov s poliorganosiloksanovym svjazujushhim [Thermal destruction of syntactic foams with organopolysiloxane binder] //Plasticheskie massy. 1999. №12. S. 26–27.

5. Chukhlanov V.Yu., Tereshina E.N. Polyorganosiloxane-Based Heat-Resistant Sealant with Improved Dielectric //Characteristics Polymer Science. 2007. Ser. C. V. 49. №3. P. 288–291.
6. Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. Kremnijorganicheskie zhidkie kauchuki i materialy na ih osnove [Silicone rubbers and liquid materials on their basis]. L.: Himija. 1975. 112 s.
7. Dogadkin B.A. Himija jelastomerov [Chemistry elastomers]. M.: Himija. 1972. 392 s.
8. Lushejkin G.A. Metody issledovaniya jelektricheskikh svojstv polimerov [Methods for investigating the electrical properties of polymers]. M.: Himija. 1988. 157 s.