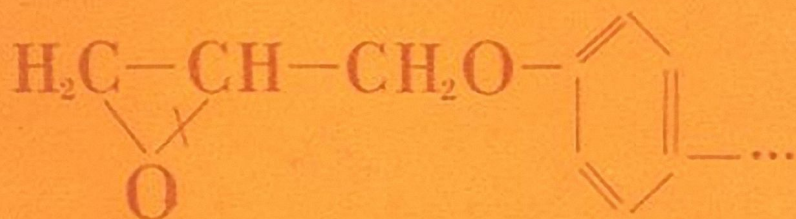


Н. П. ХАРИТОНОВ, И. А. ШЕНТЕНКОВА



ТЕРМОСТОЙКИЕ  
ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ  
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ  
МАТЕРИАЛЫ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ им. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

Н. П. ХАРИТОНОВ, И. А. ШЕНТЕНКОВА

**ТЕРМОСТОЙКИЕ  
ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ  
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ  
МАТЕРИАЛЫ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ЛЕНИНГРАД  
1977

**Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы.** Харитонов Н. П., Шентенкова И. А. Л., Наука, 1977, 183 с.

Книга посвящена вопросам получения и применения термостойких органосиликатных материалов. Особое внимание отводится изучению взаимодействия силикатов с эпоксидными и эпоксикремнийорганическими полимерами, созданию термостойких порошковых герметизирующих материалов на основе эпоксидных и эпоксикремнийорганических полимеров, исследованию физико-механических, электроизоляционных и герметизирующих свойств разработанных материалов и их применению в изделиях электронной техники. Приведены характеристики новых термостойких органосиликатных герметизирующих материалов, сохраняющих термовлагоэлектроизоляционные свойства в диапазоне температур от  $-70$  до  $+400^{\circ}\text{C}$ . Книга будет полезна научным и инженерно-техническим работникам различных специальностей, занимающихся вопросами герметизации изделий различного назначения. Лит. — 315 назв., ил. — 69, табл. — 46.

Ответственный редактор  
д-р хим. наук Ю. И. Арчаков

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется эффективным средствам защиты элементов электронной техники. Наиболее распространенными деталями электронной аппаратуры являются проволочные резисторы.

Проволочные резисторы должны иметь минимальные габариты и вес, надежно работать в жестких условиях эксплуатации (высокие и низкие температуры, вибрация, линейное ускорение, высокое разрежение, тропическая влажность, наличие плесневых грибов и радиационных излучений).

В процессе использования резисторы выходят из строя. Анализ причин неполадок показывает, что надежность работы резисторов в значительной степени определяется их конструкцией. От технологичности конструкции зависит возможность механизации и автоматизации, контроля и регулирования технологических параметров, обеспечения строгого соблюдения технологических режимов. Таким образом, механизация и автоматизация производства резисторов являются необходимым условием повышения их надежности.

Высокая надежность работы проволочных резисторов в значительной степени зависит от применяемых термовлагоэлектроизоляционных материалов. В этом аспекте заслуживают внимания порошковые герметизирующие материалы, которые можно наносить методами вихревого напыления или перерабатывать опрессовкой с удельным давлением 5—10 кгс/см<sup>2</sup>. По зарубежным данным, сорокагнездная форма с полированной хромированной поверхностью дает на 25-тонном полуавтоматическом прессе за 7 ч 11 000 готовых изделий при длительности цикла 1.5 мин, а низкое давление переработки позволяет распространить опрессовку и на хрупкие изделия.

Метод герметизации изделий напылением позволяет уменьшить габариты изделий, снизить перегрев за счет повышения теплопроводности напыляемых покрытий, а кратковременность процесса напыления (4—8 с) позволяет создавать автоматические установки и конвейерные линии.

Отечественной промышленностью выпускается ряд порошковых полимерных материалов на эпоксидной основе для герметизации изделий радиоэлектроники методами опрессовки и напыления, однако их малая термостойкость (180—200° С) и низкие



механические свойства (в случае пресс-материалов  $\sigma_{\text{нар}} = 250 \text{ кгс/см}^2$ ) ограничивают их применение в проволочных резисторах.

В связи с возросшими требованиями современной техники и промышленности в отношении уменьшения габаритов и расширения допустимого диапазона рабочих температур проволочных резисторов исключительное значение приобретают исследования в области разработки термостойких (до  $250^\circ \text{C}$  и выше) герметизирующих материалов. В качестве термостойких защитных материалов в резисторостроении успешно применяются органосиликатные материалы, полученные в результате химического взаимодействия полиорганосилоксанов с активированными силикатами и окислами.

Резисторы, защищенные покрытиями из органосиликатных суспензий и паст, устойчивы в условиях тропического климата, влагостойки, радиационностойки и обеспечивают эксплуатацию в области температур  $250\text{--}300^\circ \text{C}$ . Однако технологические трудности, возникающие при их нанесении, снижают возможность применения средств механизации и автоматизации. Получение же порошковых герметизирующих композиций для опрессовки и напыления на полиорганосилоксановом связующем затруднено в силу ряда специфических свойств такого типа полимеров:

- малые скорости реакций превращения;
- высокая вязкость расплавов, затрудняющая их растекание и смачивание поверхности;
- недостаточно высокие механические свойства получаемых материалов.

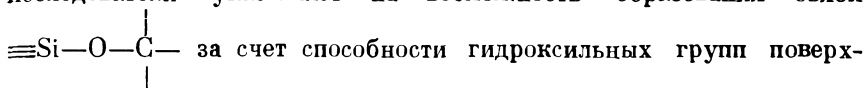
Поэтому представляло интерес получить порошковые органосиликатные материалы с таким полимерным компонентом, который не имел бы указанных недостатков. Этими компонентами могут быть эпоксидные соединения.

Как известно, эпоксидные смолы являются хорошим связующим для получения порошковых герметизирующих материалов и покрытий. Технология их применения проста; они обладают малой усадкой, хорошей адгезией и высокими механическими свойствами. В эпоксидные смолы можно добавлять разбавители, модификаторы, пластификаторы, которые позволяют менять свойства композиций в широких пределах.

Вопросу формированию органосиликатных материалов на полиорганосилоксановом связующем посвящено большое число публикаций. Как сообщают авторы, уже на стадии изготовления материалов при измельчении силикатов в растворе полиорганосилоксана наблюдается частичная прививка полимера к силикатной поверхности; дальнейшее взаимодействие функциональных групп связующего и силикатов происходит в процессе термообработки органосиликатных материалов.

В то же время в опубликованных работах мало внимания уделяется изучению взаимодействия эпоксидных соединений

с поверхностью слоистых силикатов. Исследования в этой области в основном касаются выяснения характера взаимодействия эпоксидных полимеров со стеклом и стекловолокном. При этом исследователи указывают на возможность образования связи



за счет способности гидроксильных групп поверхности стекла взаимодействовать с эпоксидными и гидроксильными группами полимера.

Проведенные нами исследования по изучению взаимодействия эпоксидных и эпоксикремнийорганических соединений с активированными силикатами позволили получить ряд термостойких герметизирующих материалов для изделий электронной техники. Эти материалы значительно превосходят по своим техническим свойствам отечественные аналоги.

В книге приведены основные свойства наиболее распространенных герметизирующих материалов, применяемых для защиты проволочных резисторов. Рассмотрено взаимодействие органических и элементоорганических соединений с силикатными поверхностями. Определены пути создания термостойких герметизирующих материалов на эпоксидной основе. Приводятся свойства вновь созданных герметизирующих материалов. В заключении даны рекомендации по применению термостойких органосиликатных герметизирующих материалов для изделий электронной техники.

## Глава 1

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ГЕРМЕТИЗАЦИИ

Под герметизацией радиоэлементов понимают полную изоляцию их от воздействий внешней среды. В частности, под герметизацией проволочных резисторов понимается помещение резистивного элемента в защитную оболочку с целью:

- обеспечения электрической изоляции в рабочих условиях;
- защиты резистивных элементов от механических превращений и других воздействий окружающей среды (тропическая влажность, морской туман, радиация и т. д.);
- предупреждения пробоя в условиях эксплуатации;
- сокращения веса и габаритов.

В герметизированных изделиях не должны возникать трещины при резких изменениях температуры и напряжения.

В настоящее время герметизация проволочных резисторов осуществляется в основном заливкой в кожух, в съемные формы, нанесением покрытий пульверизацией, кистью, методом облива и окунания. При массовом производстве изделий такие методы являются нетехнологичными и трудоемкими. В то же время все больше внимания уделяют исследователи разработке порошковых материалов, позволяющих герметизировать изделия методами опрессовки и напыления.

### Электроизоляционные силикатные эмали

Одним из методов защиты проволочных резисторов является эмалирование, т. е. получение стекловидных покрытий. Метод заключается в нанесении и последующем закреплении силикатного покрытия, которое после термообработки прочно сцепляется с покрываемой поверхностью [1]. Шликер на изделия может быть нанесен обливом, электростатическим напылением, погружением изделия в массу шликера, при помощи пульверизатора или кисти.

Основной технологической операцией при эмалировании является обжиг, при котором происходит наплавление эмали. Температура обжига зависит от состава эмали, природы покрываемого металла, среды, в которой осуществляется наплавление, и других факторов [2].

Качество формирующегося на металле силикатного покрытия зависит от соответствия величин коэффициентов термического

расширения покрытия и покрываемого материала. В случае большого несоответствия коэффициентов термического расширения в слое эмали после обжига обнаруживаются дефекты—сколы и трещины, которые характерны для эмалевых покрытий толщиной более 20 мкм.

Имеется ряд сообщений о применении электроизоляционных стеклоэмалевых покрытий для жаростойкой изоляции обмоточных проводов [3—5]. Стеклоэмаль А-36 имеет высокие электроизоляционные характеристики ( $\rho_{V_{20^\circ}}=1 \cdot 10^{15}$ ,  $\rho_{V_{400^\circ}}=2 \cdot 10^8$  Ом·см;  $E_{пр_{20^\circ}}=100$ ,  $E_{пр_{160^\circ}}=85$  кВ/мм) и предназначена для работы до 500° С. При такой же рабочей температуре используется стекло-

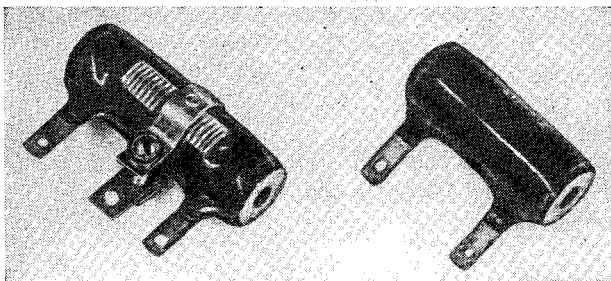


Рис. 1. Проволочные резисторы ПЭВ и ПЭВР, защищенные стеклоэмалью.

эмаль М-33 [5, 6], которая так же, как и эмаль А-36, имеет высокие электроизоляционные свойства ( $\rho_{V_{20^\circ}}=1 \cdot 10^{16}$ ,  $\rho_{V_{500^\circ}}=1 \cdot 10^7$  Ом·см;  $E_{пр_{20^\circ}}=90$  кВ/мм). Эмаль оплавляется при температуре 800—900° С.

В зарубежной практике нашел широкое применение «мокрый» способ нанесения стеклоэмали на проволочные резисторы. Фирма «Тесла» (ЧССР) рекомендует наносить спиртовую суспензию стеклоэмали методом распыления на резисторы с радиальными выводами и методом облива на резисторы с аксиальными выводами. Водную суспензию стеклоэмали используют фирмы «Trecis» и «Sfernis» (Франция).

Отечественной промышленностью выпускается несколько типов резисторов (ПЭВ, ПЭ, ПЭВР и др.) с защитой щелочно-боратной стеклоэмалью № 4 (рис. 1). Температура оплавления стеклоэмали № 4 750—800° С,  $\rho_{V_{20^\circ}}=1 \cdot 10^{13}$  Ом·см;  $E_{пр_{250^\circ}}=6$  кВ/мм, температура эксплуатации 330° С.

Как мы уже отмечали, напряжения, возникающие в эмалевом покрытии, зависят от коэффициентов термического расширения применяемых материалов и обуславливают способность покрытия противостоять резким изменениям температуры. При несоответствии коэффициентов термического расширения резистивной про-

волоки, колпачков и керамики при охлаждении или нагреваний в стеклоэмали возникают растягивающие или сжимающие напряжения, которые при превышении предела прочности эмалевого покрытия вызывают трещины и отслоения.

На стойкость эмалевого покрытия к циклическому воздействию температур благоприятно влияют повышение прочности сцепления и уменьшение толщины покрытия [7]. В этом направлении заслуживают внимания работы [1, 8] по получению тонко-слоистых стеклоэмалевых и стеклокерамических электроизоляционных покрытий из «растворной керамики». Покрытия толщиной до 3—4 мкм получают из полукolloидных растворов солей, разлагающихся при нагревании на летучие и окислы. Эмалевые покрытия, полученные из растворов, образуют сплошную газонепроницаемую стекловидную пленку, которая обладает более низкой температурой оплавления (на 200—250° С ниже шликерных покрытий), малой толщиной (3—4 мкм) и большей гибкостью [9, 10].

До температур 400° С стеклоэмали являются изоляторами, а с повышением температуры наблюдается резкое снижение сопротивления стеклоэмалевого покрытия. Состав эмали определяет температуру, при которой они становятся почти электропроводными. Резкое снижение электроизолирующих свойств эмалей объясняется появлением при повышенной температуре в стеклоэмалевом слое ионной проводимости [1].

Несмотря на достоинства стеклоэмали, резисторы с изоляцией из нее имеют ряд существенных недостатков:

а) стеклоэмаль не обеспечивает полной защиты резисторов от влаги и газов из окружающей среды вследствие пористости эмали и способности к выщелачиванию при соприкосновении с водой;

б) покрытия из стеклоэмали не выдерживают резких перепадов температур; при этом образуются мельчайшие трещины, способствующие проникновению воды и газов к резистивным элементам;

в) покрытия из стеклоэмали неэластичны, что ведет к образованию трещин на керамике и эмалевом слое вследствие разности в коэффициентах линейного расширения керамики, резистивной проволоки и эмали, что особенно резко проявляется при обжиге, температура которого 850—900° С; неэластичность покрытия понижает вибропрочность и создает трудности при транспортировке изделий;

г) изделия имеют большой вес и габариты.

Анализ работы резисторов ПЭВ показал [11], что у 50—55% изделий происходит электрообрыв высокоомного провода намотки, а у 45—50% — обрыв цепи в месте соединения высокоомного провода с выводом. Характерно, что основная масса случаев выхода изделия из строя связана с ненадежностью изоляции.

## Органические защитные материалы

Для защиты радиокомпонентов с рабочей температурой до 200° С успешно применяются материалы на органической основе, например глифталевые ГФ-921С, ГФ-92ХС, ГФ-916, эпоксидные эмали ЭП-51, ЭП-91 и ЭП-92, ЭП-773, ЭП-274/275, лаки ГФ-95, МЛ-92, УР-231, Э-4100 и др. [12].

Среди органических полимеров эпоксидные смолы и материалы на их основе заслуженно занимают одно из ведущих мест в качестве защитных материалов для деталей и узлов электронной аппаратуры, так как обладают универсальным комплексом свойств: малой объемной усадкой при отверждении, хорошей адгезией ко многим поверхностям, повышенной сопротивляемостью к растрескиванию в условиях резких перепадов температур, хорошими электроизоляционными свойствами, высокой стойкостью к действию растворителей. Для герметизации проволочных резисторов успешно применяются компаунды на основе эпоксидных смол (ЭД-20, ЭД-18, Т-10 и др.).

Заливка в кожух является простейшим видом герметизации. Процесс заключается в помещении изделия в соответствующий кожух, служащий одновременно и формой. Герметизирующий материал заполняет кожух и термообрабатывается с целью отверждения. Заливка в съемные формы аналогична герметизации по предыдущему способу, однако форма подвергается многократному использованию. При этом заливка может осуществляться как самотеком, так и под вакуумом [13].

Капсулирование элементов электронной техники методом заливки применяется в случае необходимости получения относительно толстого изоляционного слоя (1 мм и более) и строго определенных размеров. Таким способом производится капсулирование резисторов типа С5-14Т, С5-14ТII, С5-17Т, ПТМН и др.

Существенными недостатками герметизации резисторов методом заливки являются:

- токсичность используемых компонентов, которая особенно проявляется при горячей заливке;
- малая жизнеспособность композиций с отвердителями;
- длительный режим полимеризации компаундов;
- сложность механизации и автоматизации процесса;
- сложность технологии и трудоемкость процесса при массовом производстве изделий.

Так, например, компаунд на основе эпоксикремнийорганической смолы Т-10 и отвердителя, метилтетрагидрофталевого ангидрида, с применением ускорителя отверждения, триэтанол-амина, имеет общий цикл полимеризации 11 ч, в том числе при температуре 200° С — 6 ч. Так как герметизация является заключительной операцией при изготовлении изделий, то такие высокие



температуры приводят к ускоренному термостарению других органических диэлектриков, примененных в изделиях, а длительный режим полимеризации удлиняет производственный цикл.

### Герметизация элементов электронной техники методом опрессовки

Одним из перспективных направлений в области герметизации изделий радиоэлектроники является применение пресс-композиций, перерабатываемых при удельном давлении 5—10 кгс/см<sup>2</sup>. Благодаря использованию быстроотверждаемых формуемых пресс-порошков с хорошей текучестью стало возможным получение капсулируемых изделий высокого качества. Преимуществами таких материалов перед заливкой компаундом являются:

- однокомпонентность системы;
- отсутствие процесса смешения и вакуумирования;
- кратковременность отверждения (3—5 мин);
- высокая производительность и возможность механизации процесса;

- снижение расхода материалов и стоимости изделий;
- низкая токсичность процесса.

При переработке пластмасс при низких давлениях большое значение имеют характеристики текучести и отверждения материалов. Литьевое прессование является простым методом герметизации. От обычного прессования оно отличается лишь тем, что формовочная масса попадает в гнездо только после смыкания пресс-формы. Находящаяся в загрузочной камере масса вследствие сжатия пуансоном через распределитель и летник подается в оформляющую полость пресс-формы [14]. Загрузочная камера в зависимости от конструкции литьевой машины может быть расположена сверху (вспрыск вниз) или снизу (вспрыск вверх). Объем загрузочной камеры должен соответствовать объему вспрыскиваемой массы.

Процесс опрессовки миниатюрных элементов литьевым прессованием делится на следующие этапы:

- открытие пресс-формы и установка элементов (при очень малых элементах используют так называемые рамы загрузки);
- смыкание пресс-формы;
- подача материала в загрузочную камеру;
- одновременный нагрев и вспрыск массы в формовочные гнезда;
- раскрытие пресс-формы после отверждения материала и извлечение готовых элементов из гнезд.

Избежать появления на готовых изделиях усадочных раковин и воздушных пузырьков позволяет правильное расположение каналов для удаления воздуха и газов из гнезд пресс-формы.

По данным работы [14], диаметр каналов при минеральных наполнителях должен составлять 0.01—0.03 мм, а при наличии

стекловолокна 0.02—0.05 мм. Каналы для удаления газов из-за высокой текучести перерабатываемых материалов переходят в так называемые направляющие каналы. Для облегчения выемки готовых изделий поверхности пресс-формы должны иметь наклон. Для уменьшения износа щелевые литники делают возможно шире, а литниковые плиты — съёмными.

Для изоляции электродеталей за рубежом предложен пресс-материал, армированный стекловолокном и перерабатываемый с помощью литьевого прессования. В формах литьевого прессования могут обрабатываться до 120 деталей при цикле прессования 60 с. Кроме своих хороших электроизоляционных свойств, материал обладает малой усадкой и очень низким коэффициентом термического расширения. Эти свойства дают возможность прессовать мелкие детали величиной с грифель заточенного карандаша. Материал способен длительно работать при температуре 177° С [15].

Фирма «American Marietta Co.» (США) применила для капсулирования изделий эпоксидную пресс-композицию EMC-90 [16]. Время отверждения пресс-порошка составляет 45 с при толщине 6.3 мм, а срок его хранения — 1 год. Композиция обладает длительной нагревостойкостью при температуре 204° С. При герметизации этим материалом диодов, резисторов, транзисторов в многоступенчатых пресс-формах достигается высокая производительность (1000 шт на одного рабочего).

Авторы работы [17] получили формовочный материал на основе полиаддуктов. В качестве эпоксидного соединения они применили эпоксидированную надуксусную кислоту. Прочность на изгиб полученного материала составляет 990 кгс/см<sup>2</sup>, водопоглощение в кипящей воде за 24 ч 2.4%.

Для получения материалов, сочетающих высокую термостойкость и удельную ударную вязкость, было предложено кристаллический триглицидил изоцианурат сплавлять с соединением молекулярного веса от 800 до 3000, содержащим свободные изоцианатные группы, а в качестве отверждающих агентов использовать ангидриды кислот [18]. Материал требует термообработки (100—200° С) в течение 8 ч. При этом получается композиция с широким интервалом значений удельной ударной вязкости (от 13 до 27 кгс·см/см<sup>2</sup>) и прочности при изгибе (от 600 до 1000 кгс/см<sup>2</sup>).

Фирмой «Ford Motor Co.» (США) [19] (и в работе [20]) получены формовочные материалы на основе глицидилметакрилата и эпоксидной смолы с повышенными физико-механическими и электрическими характеристиками.

Для разработки быстро отверждаемых эпоксидных композиций фирма «Dexter Corp.» (Швейцария) использует тетрахло-рфталевый ангидрид в сочетании с эпоксибисфенольной или цикло-гексеноксидной смолами. В качестве катализаторов отверждения применяют стеараты металлов. Материалы имеют хорошую устой-

чивость при хранении и высокую скорость отверждения при температуре формования [21].

Пресс-композиции на основе катализированных эпоксидных смол и различных волокнистых наполнителей получает фирма «General Electric Co.» (США) [22]. Совмещение наполнителей, смолы и отверждающего агента осуществляется в следующем растворе: 50—95 % воды, 4—40 % глицерина и 1—1.5 % поверхностно-активного вещества. Отверждающим агентом таких композиций являются борсиликоновые соединения.

Некоторые исследователи [23] в качестве отвердителей для формовочных материалов предлагают комплексные соединения солей металла и имидазола. Материалы, полученные с применением указанных соединений, обладают повышенной прочностью на сдвиг и отслаивание.

Для герметизации крупных деталей (катушек трансформаторов, штепсельных разъемов, реле, антенн самолетов) рекламируется пресс-материал E-Form 7-32. Материал выдерживает температуру 249° С кратковременно и —57° С длительно. Он не поглощает влагу и может работать на больших высотах. E-Form 7-32 не изменяет свойств текучести и прессуемости при хранении в комнатных условиях [24].

Для капсулирования небольших полупроводниковых элементов с целью защиты от окружающей среды применяется пресс-материал на основе кремнийорганических эластичных смол с твердостью по Роквеллу 70—80 мкм. Материал выдерживает температуру 370° С в течение 100 и 250° С — 1000 ч. При этом он сохраняет свыше 50 % исходной прочности [25].

Фирма «Giba—Geigy AG» предлагает стабильные при хранении быстроотверждающиеся эпоксидные композиции. В качестве эпоксидной основы используются эпоксидированные фенольные и крезольные новолаксы или фенолфталеин. Сшивающими агентами служат аддукты циклоалифатического или гетероциклического полиамина. Материал имеет прочность при изгибе 520 кгс/см<sup>2</sup>, ударную вязкость 5 кгс·см/см<sup>2</sup>, удельное объемное сопротивление 10<sup>15</sup> Ом·см [26].

Для капсулирования методом литьевого прессования полупроводниковых элементов и других электронных деталей фирма «Dow Corning ZtD» выпускает силиконовые прессовочные массы. Дугостойкость масс GEN3 и GEN3SE1 составляет 120 с, прочность при изгибе 1550 кгс/см<sup>2</sup>, деформационная стойкость под нагрузкой 18.5 кгс/см<sup>2</sup> 144° С [27].

На основе эпоксидной смолы ЭД-19, минеральных наполнителей и отвердителей разработаны пресс-материалы для герметизации изделий радиоэлектроники марок ЭФП-60/64 и ЭКП-200 [28, 29]. Материалы устойчиво работают при температуре 155° С (5000 ч) и 180° С (до 1000 ч). Влагопроницаемость их при толщине 170 мкм составляет 6·10<sup>-9</sup> г/см·мм рт. ст.

Быстроотверждающиеся пресс-материалы марок ЭП-34, ЭП-221, ЭП-225 на основе эпоксидной смолы ЭДЛ и борфтористых комплексов имеют рабочую температуру 200° С (2000 ч), однако обладают низкой влагостойкостью.

При использовании аренфенолформальдегидных эпоксидных смол получены пресс-материалы для опрессовки изделий электротехнического назначения, работающих в интервале температур от —60 до 200° С.

Для улучшения физико-механических свойств пресс-порошка на основе циклоалифатических эпоксидных соединений в качестве комплексного аминного отвердителя применяют сплав 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфона с метафенилендиамином и циклоалифатическими эпоксидными соединениями. Пресс-композиции имеют прочность при изгибе 1020 кгс/см<sup>2</sup>, теплостойкость по Мартенсу 240° С, адгезию к стали 300 кгс/см<sup>2</sup> [30].

Высокопрочная пресс-композиция, обладающая малой токсичностью, получена при эпоксидировании пентаэритрита и резорцина с использованием 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана и тетрагидроимидазолина. Материал имеет прочность при растяжении 1350 кгс/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{изг}=2100$  кгс/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{сж}=2000$  кгс/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение — 11 % [31].

### Порошки для напыления

Особого внимания заслуживает метод герметизации изделий электронной техники напылением порошковых компаундов. К преимуществам этого метода перед перечисленными выше следует отнести:

- значительную экономию материала (100 % его использования);
- возможность получения менее пористых покрытий, обладающих повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с лакокрасочными материалами;
- хорошие защитные свойства при малых толщинах покрытия (около 50 мкм);
- повышенная устойчивость к тепловому удару;
- отсутствие токсичных и пожароопасных растворителей, благодаря чему улучшаются санитарно-гигиенические условия труда;
- возможность автоматизации производства и повышение на основе этого производительности труда [32, 33].

Качество покрытий во многом определяется методами нанесения. Способы нанесения порошковых компаундов разнообразны. Многообразие это определяется технологическими требованиями и применяемым оборудованием. Для элементов электронной техники наибольшее применение нашли следующие методы напыления порошка: вихревое, в псевдооживленном слое и электростатическое [34].

Получение покрытий методом вихревого напыления основано на создании взвешенного слоя порошка, обладающего свойствами жидкости (текучестью) и поэтому свободно обтекающего помещенную в него горячую деталь, нагретую до температуры, превышающей температуру плавления порошка. Соприкасаясь с нагретой поверхностью, порошок расплавляется и при дополнительном нагреве в печи растекается по поверхности, образуя сплошной равномерный слой на детали.

Образование взвешенного слоя происходит в следующих случаях:

- при давлении на него газа (воздуха, азота и др.), поступающего через пористую перегородку;
- при вибрации емкости, в которую помещен порошок;
- в результате прерывистой подачи газа, например воздуха, под пористую перегородку, закрепленную на свободно качающихся эластичных опорах [35].

Равномерность кипения ожиженного слоя зависит в большой мере от однородности порошка [36]. Чтобы воздух не прорывался сквозь слой порошка, толщина слоя должна быть не менее 100 мкм. Для создания псевдоожиженного слоя с частицами размером 60 мкм требуется скорость газа 5.5 см/с [37]. Подача газа регулируется так, чтобы создать в аппарате слой, примерно в 1.2—1.7 раза превышающий рассыпанный слой порошка.

В комплекс оборудования для получения покрытий псевдоожижением входят: ванна кипящего слоя, источник сжатого воздуха, регулятор давления, маслораспределитель, механизм для передвижения детали, печь оплавления.

Несмотря на технологическую простоту процесса и применяемого оборудования, метод напыления псевдоожижением имеет ряд недостатков, а именно:

- требуется предварительный нагрев, что не всегда допустимо для изделий высокой точности;
- трудно наносить порошок на изделия сложного профиля с малой теплоемкостью;
- сложна регулировка толщины наносимых покрытий.

С точки зрения качества получаемого покрытия, возможности регулирования его толщины, автоматизации процесса, удобства эксплуатации и обслуживания, экономии расхода материала преимущества оказываются на стороне электростатического напыления [34, 38].

Электростатический метод нанесения полимерных порошков заключается в сообщении мелкодисперсным частицам полимера электрического заряда, перемещении заряженных частиц по силовым линиям поля и их осаждении на покрываемых изделиях, которые имеют заряд, противоположный заряду частиц (обычно изделия заземлены). В силу того что удельное объемное сопротивление полимерных порошков достаточно высоко частицы

порошка не теряют при осаждении своего заряда и сохраняют его в течение длительного времени.

Зарядка частиц полимеров производится различными способами [39, 40]:

- пистолетами-распылителями (ручными и с дистанционным управлением);

- в ионизированном кипящем слое;

- в облаке заряженных частиц.

Пистолеты нашли применение при покрытии изделий, имеющих относительно большую поверхность [41—43].

Широкое распространение получили установки, в которых полимерный порошок наносится в ионизированном кипящем слое. Это поточная линия «Радуга» [35], установка для нанесения порошков на изделия, имеющих малые размеры и сложную конфигурацию [44], электростатическая установка [45]. Английскими фирмами применены аппараты типа «Статфлюид» для получения полимерных покрытий в «облаке» на листовой стали, электротехническом оборудовании (сопротивления, конденсаторы, роторы, статоры), проводах, кабелях, проволочных изделиях [35].

Успешная герметизация радиокомпонентов методами напыления во многом определяется свойствами применяемых материалов. Фирма «Minnesota Mining and Manufacturing Co.» (США) выпустила серию порошкообразных эпоксидных смол № 260, 261, 262, 263, 265 для пропитки и капсулирования катушек методом нагревания резисторов. Швейцарской фирмой «Циба» выпущен эпоксидный порошок аральдит с торговыми марками XI38/2229 и XI83/2236. Основные свойства покрытий из аральдита:

Удельное объемное сопротивление при 20° С, Ом·см . . . . .	10 <sup>16</sup>
Диэлектрическая проницаемость . . . . .	4
Удельная ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	24
Теплостойкость по Мартенсу, °С . . . . .	70

Однако данная композиция имеет повышенный процент водопоглощаемости и не выдерживает испытания на термоудар (от —60° до +150° С, три цикла) [46]. Наиболее известные порошки для напыления: эпоксифлюид 3050, добекош 354, даукорнинг 64-518 и др. [47].

Фирма «Oxyplast Ltd» производит эпоксидный порошок двух типов: нормально затвердевающий оксипласт и быстро затвердевающий оксипласт. Первый эпоксидный порошок — стандартного типа, который имеется в продаже с 1966 г. Продукт широко используется, поскольку обладает сцеплением и коррозионной устойчивостью, способен полностью покрывать края изделия и имеет высокую степень глянцеваемости [48].

Некоторые фирмы США, применяя в качестве отвердителя тетрахлорфталевый ангидрид, получают устойчивые во времени и быстроотверждающиеся при повышенной температуре материалы [49]. Порошковую композицию, стабильную в течение 3 мес.



при температуре 37° С и отверждающуюся при 200° С за 15—20 с, дающую глянцевое покрытие с хорошей адгезией, получают, применяя в качестве отвердителя димер тримеллитового ангидрида [50]. Состав порошка (вес. %.):

Диановая эпоксидная смола (эпоксизэквивалент 900) . . . .	43.6
Ацетат цинка . . . . .	0.2
Кремнезем . . . . .	44.3
Железный сурик . . . . .	0.5
ДТМА (димер тримеллитового ангидрида, ангидридный эквивалент 119.0) . . . . .	5.6

При использовании смеси аддукта полиэпоксида, ароматического амина и компаунда на основе имидазола получена композиция, стабильная при 20° С в течение 60 сут. Время отверждения составляет 1 мин при 135—150° С [51].

Эластичные покрытия с высокими механическими и диэлектрическими свойствами образует гомогенная смесь аддукта полиэпоксида и ароматического амина, содержащего в молекуле более двух активных атомов, и 3-аминопиридина. Для напыления применяют порошок с размерами частиц до 175 мкм. Время отверждения покрытия составляет 1 мин при 150° С [52].

Хорошей эластичностью и химической стойкостью обладает композиция на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана, циклического ангидрида и  $\text{Sn}^{2+}$ -соли монокарбоновой кислоты  $\text{C}_5\text{—C}_{20}$ . Покрытия из данного материала толщиной 0.15—0.23 мм, отвержденные при 232° С в течение 30 с, устойчивы к метилбутилкетону и не растрескиваются при изгибе вокруг стержня диаметром 25 мм [53].

Устойчивы при хранении в условиях комнатной температуры композиции с N-замещенными  $\beta$ -аминопропионгидразидами, получаемыми путем присоединения первичных аминов к акриловым эфирам и последующего взаимодействия их с гидразином [54]. Наилучшую стабильность свойств дает N-фенил- $\beta$ -аминопропионгидразид.

Материалы, сочетающие длительную стабильность в нормальных условиях со способностью быстро отверждаться при нагревании, изготавливают смешением полиэпоксидов с 2-оксазолином или его производными, содержащими в положениях 2, 5 или 6 следующие заместители: циклоалкилы  $\text{C}_{3-6}$ , алкилы, алкилены, алкоксины, алкилоксиалкилы, алкилтиоалкилы ( $\text{C}_{1-10}$ ), атомы галогена, галогеналкилы, фенилы [55].

Теплостойкие покрытия получают на основе эпоксидной смолы аральдит СУ-230 и дифенилгуанидина [56]. Для эластичности в смесь вводят нитрильный каучук. В качестве наполнителей и пигментов используют алюминиевую пудру и графит, а также смесь триэтанолamina и  $\text{MnO}_2$ . Покрытия, нанесенные на стальные или алюминиевые подложки, выдерживают кратковременное нагревание при 300° С в случае использования графит-

тового наполнителя и длительное нагревание (12 ч) при 350°, если применен алюминиевый наполнитель. Такие покрытия используются для специальных целей в летательных аппаратах, судах и др.

Фирма «Tigerwerk» [57] предлагает порошок для напыления марки «Tiger-Drylac», который отверждается при 150—250° С за 30 мин. Покрытия из порошка имеют высокую твердость, адгезию, эластичность, термо- и химическую стойкость.

Для получения гладкого, матового и шелковистого покрытия в состав материала на основе эпоксидных смол, содержащего  $\geq 2\%$  тримеллитового ангидрида, вводят  $\geq 5\%$  сульфаминовой кислоты [58].

Эпоксидные порошковые краски ЭП-49А и ЭП-49Д обладают высокими электрическими и физико-механическими свойствами, однако не могут быть применены для защиты радиокомпонентов в следующих случаях:

- при нанесении покрытий на изделия, нагрев которых выше 100—120° С не допускается;
- когда толщина покрытия не должна превышать 100-150 мкм;
- когда к покрытиям предъявляются высокие требования по эластичности и адгезии [59, 60].

Высоконаполненные краски ЭП-49Д/2 позволяют герметизировать изделия сложной конфигурации, в конструкцию которых входят разнородные материалы. Для увеличения износостойкости и адгезионной прочности насосов и запорной арматуры, применяемой для закачки промысловых вод в пласт, находит применение порошок ЭП-49Д/3 с содержанием 80 вес. ч. кварца [61].

Для герметизации малонапряженных конструкций (тороидельных трансформаторов, отклоняющих и фокусирующих систем и др.) пригодны эпоксидные порошки с меньшим содержанием наполнителя, например составы ЭВН, П-ЭП-957, Р-ЭП-967 [62]. Имея хорошую растекаемость, они обеспечивают доброкачественную герметизацию и хороший товарный вид изделий.

С использованием эпоксиднодиановых смол и аминного отвердителя, обладающего малой активностью в интервале температур выше 100° С, разработаны порошки для напыления марок ПК-355 и ПК-371. Материалы обладают высокими электроизоляционными свойствами ( $\rho_{V_{20^\circ}} = 10^{16}$  Ом·см;  $E_{пр_{20^\circ}} = 30$  кВ/мм;  $\text{tg } \delta_{10^3 \text{ Гц}} = 0.004$ ) и находят применение для герметизации изделий радио- и электропромышленности, работающих при температурах 105 и 140° С [63].

Разработаны порошковые краски, обладающие различными реологическими, механическими, защитными свойствами и характеризующиеся разными режимами формования [64]. Порошковая краска П-ЭП-177 состоит из эпоксидной смолы с молекулярным весом 2500—3500, пигментов, поверхностно-активного вещества, тиксотропирующей добавки и отвердителя. Композиция П-ЭП-967 представляет собой высоконаполненную систему, образующую покрытия с хорошими физико-механическими свойствами

при толщине 200—250 мкм. Основной материала является эпоксидная смола, получаемая методом гетерофазной поликонденсации. В качестве электроизоляционного и защитно-декоративного покрытия для электробытовых машин и приборов рекомендована порошковая краска П-ЭП-219. Все перечисленные выше порошковые композиции могут эксплуатироваться до температур 110—150° С, однако не выдерживают пятикратного термоциклирования.

В качестве влагозащитных материалов в радиодеталестроении успешно применяются порошковые композиции ПЭК-18 и ПЭК-26. Как показали исследования, срок хранения композиций 6—8 мес. Материал марки ПЭК-26 дает менее жесткое покрытие по сравнению с ПЭК-18 и отличается не только высокими электроизоляционными и влагозащитными свойствами, но и повышенной устойчивостью к термоударам при перепаде температур от —60 до +155° С [65].

Высокими диэлектрическими свойствами обладают покрытия из порошка марок УП-259, УП-280, УП-2155. Характерной особенностью этих материалов является возможность регулирования их растекаемости путем введения в готовый порошок аэросила в количестве от 1 до 3 вес. ч. на 100 вес. ч. порошка. Установлено, что хорошее качество покрытия толщиной 0.2—0.4 мм достигается при величине натека в пределах 40—60 мм, что обеспечивается введением аэросила от 2 до 2.5 вес. ч. на 100 вес. ч. порошка [66].

Для получения порошковых покрытий УП-2111, УП-2111А, УП-2111М в качестве полимерной основы использованы диоксид УП-612, а в качестве отвердителей метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА) и полиангидриды себадиновой (УП-607) и адипиновой (УП-608) кислот. Покрытия на основе этих материалов уступают по физико-механическим показателям покрытиям из материала ЭП-49А, однако значительно превосходят их по диэлектрическим свойствам в интервале температур 120—200° С и по трекинговости [67].

Сочетание прогрессивной технологии нанесения с хорошими свойствами получаемых покрытий обуславливает широкое применение эпоксидных полимерных порошков в различных отраслях техники и стало одним из основных направлений технического прогресса в лакокрасочной промышленности.

По зарубежным данным, к 1980 г. от 20 до 40% всей лакокрасочной продукции должны составлять порошковые краски. Перспективный план развития лакокрасочной промышленности СССР предусматривает выпуск термоотверждаемых порошковых красок в 1980 г. в объеме 60 тыс. т [68].

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛИКАТНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

При взаимодействии полимеров с наполнителями происходит существенное изменение свойств полимеров, зависящее от природы полимера и наполнителя, а также изменение свойств полимеров на границе раздела с наполнителем. Наполнитель оказывает эффект, аналогичный увеличению количества узлов в пространственной сетке полимера, и существенно меняет его термомеханическое поведение. Эти изменения могут быть связаны с влиянием наполнителя на структуру полимера, взаимодействием полимера с наполнителем и способностью его к образованию собственной структуры в среде полимера.

Процессы структурообразования полимерных материалов зависят от взаимодействия частиц наполнителей со средой. Путем химического модифицирования наполнителей можно управлять процессами структурообразования. Наличие функциональных групп на поверхности наполнителя приводит к дополнительной химической сшивке полимер—наполнитель [69].

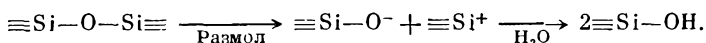
Известно, что между поверхностью силиката и органическим реагентом химическая связь может быть образована тремя путями [70]:

- замещением поверхностных гидроксильных групп  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$  или групп  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{M}$  ( $\text{M}$  — атом металла) на органические радикалы;
- присоединением органических радикалов в местах разрыва связей  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$ ,  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$ ,  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-$ ;
- синтезом искусственных силикатов, содержащих органические радикалы.

По мнению других авторов [71], предложенные пути следует детализировать. В первом случае считается целесообразно различать взаимодействие с ковалентными соединениями и ионный обмен. Второй случай может быть осуществлен либо механохимической обработкой системы силикат—органическое вещество, либо расщеплением связи кремния с кислородом под действием химических реагентов. И, наконец, особого внимания заслуживают методы комплексообразования с кремнием в шестерной координации [72, 73] и радиационный синтез.

Применяемые в органосиликатных материалах силикаты сложной структуры (мусковит, хризотилковый асбест, тальк) имеют общую структурную особенность, а именно наличие кремнекислородных тетраэдрических слоев  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , сконденсированных попарно через гидрагилитовый ( $\text{Al}$ -октаэдры) или бруситовый ( $\text{Mg}$ -октаэдры) слой [74, 75]. При разрушении таких структур происходит разрыв связей  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в тетраэдрической сетке, который создает валентную ненасыщенность и тотчас же

стабилизируется за счет атмосферной влаги (если измельчение не ведется в какой-либо специфической среде) [72, 76]:



Аналогично можно полагать, что при дроблении алюмосиликата или магнезиевого силиката наряду с разрывом связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  возможен также разрыв связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$  или  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$  с последующим образованием в присутствии воды групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  и соответственно  $=\text{Al}-\text{OH}$  или  $-\text{Mg}-\text{OH}$  [70]. Образовавшиеся силанольные группы располагаются по краям базальных плоскостей или в других точках нарушения структуры.

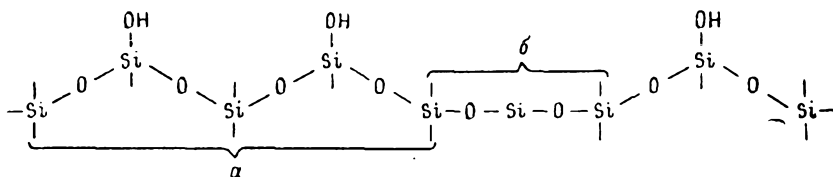
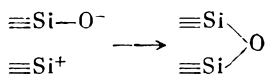


Рис. 2. Силанольные и силоксановые группы на поверхности кремнезема (схематическое изображение в двухмерной проекции).

Существованием «дефектных» гидроксидов на поверхности силикатов объясняют кислотность глин [77], характерные цветные реакции [78], гидратацию и окисление слюд при измельчении [79], повышенную катионообменную способность тонких фракций каолинита [80], непосредственное определение активного водорода по Чугаеву—Церевитинову [81], возможность получения органических производных силикатов [70, 82, 83].

Для моделирования превращений поверхностных OH-групп силикатов используется кремнезем, в частности различного рода силикагели, которые являются классическим объектом адсорбционных исследований. Существование «щетки» гидроксидов на поверхности кремнезема отмечалось в работах [84, 85] (рис. 2).

Свежеобработанная поверхность стабилизируется либо по ранее приведенной реакции, либо с деформированием  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  тетраэдров:



Соответственно образуются силанольные (рис. 2, а) или силоксановые (рис. 2, б) участки поверхности, последние — с искаженными валентными углами связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  и поэтому тоже потенциально активные.

Теоретически, по Гофману, на  $100 \text{ \AA}^2$  приходится 5 групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , или, по данным Штобера, 8 ммоль OH-групп на  $1 \text{ м}^2$  поверхности. Экспериментально [86] получено на  $100 \text{ \AA}^2$  2.7—3.2

ОН-групп или 5.4—6.4 ммоль на 1 м<sup>2</sup> поверхности. Разность между теоретическим расчетом и экспериментальными данными определяет долю силоксановых участков поверхности.

Реакции превращения поверхностных гидроксидов кремнезема приведены в большом числе публикаций [87—89]. Они в какой-то мере моделируют химические превращения силикатных поверхностей, осуществляемые силанольными группами, в том числе реакции на поверхности силикатных стекол, стекловолокна, а также силикатов слоистой структуры.

### Реакции на поверхности слоистых силикатов

В работах [84, 85, 87—90] большое внимание уделено вопросу взаимодействия спиртов с поверхностью кремнезема. Хемосорбция паров воды на гидратированной и дегидратированной поверхности силикагеля была изучена путем определения теплоты адсорбции калориметрическим методом [90].

Адсорбцию метилового, этилового, бутилового, пропилового и октилового спиртов поверхностью кристаллического (кварц) и аморфного (аэросил) кремнезема исследовали в работе [85]. Автор проводил двукратную обработку образцов в газообразной и в жидкой фазе, в автоклаве под давлением 10—30 атм и температуре 250° С. В опытах с кипящими спиртами только с *n*-октанолом была достигнута полная этерификация поверхности.

При воздействии метилхлорсиланов на поверхность кварцевого стекла и аэросила обнаружены интенсивные полосы поглощения метильной связи —CH<sub>3</sub> (при 2965 см<sup>-1</sup>) в поверхностной группе —Si—(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [90, 91]. В работе [92] показано, что после обработки стеклянной поверхности этокси- и метоксисиланами зафиксировано наличие групп ≡Si—OH и ≡Si—O—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Реакцией с этаноламинами получены амино- и олефинозамещенные кремнеземы [93]. При взаимодействии органогидридсиланов с поверхностью слоистых силикатов [94] получены органические производные силикатов и водород.

В обработанных триэтоксисилоном при 130° С силикатах на дифференциальных кривых нагревания монтмориллонита, хризотилового асбеста, мусковита и талька отмечены максимумы экзотермических эффектов выгорания органических групп (400—460° С), зафиксированы полосы поглощения (2256 см<sup>-1</sup>), соответствующие колебаниям связи ≡Si—H. Замечено, что в присутствии коллоидного никеля повышается степень взаимодействия [95]. Автоклавная обработка мусковита и хризотилового асбеста при 200° С способствует увеличению химической прививки триэтилсилоксигрупп по сравнению с обработкой при обычном давлении и температуре 80° С [96].

При силоксилировании силанолами [97] поверхностей мусковита, хризотилового асбеста и талька в среде кипящего ксилола (150° С) в большинстве случаев имеет место конденсация между



поверхностными гидроксильными группами силиката и ОН-группами силанола.

Этерификация силикатов кипящими спиртами ( $C_1-C_{10}$ ) показала, что при переходе от бутилового к октиловому и дециловому спиртам происходит скачкообразный рост концентрации привитых групп [98]. Это свидетельствует о повышении реакционной способности поверхности силанольных групп силиката с увеличением температуры от 200 до 230° С (температура кипения равна 194° С у  $C_8H_{15}OH$  и 231° С у  $C_{10}H_{21}OH$ ).

Обработка каолинита ультразвуковыми колебаниями с частотой —19.5 кГц и интенсивностью Вт/см<sup>2</sup> в насыщенных растворах ацетата, пропионата, капроната и лаурита калия приводит к получению органокаолинитов, дающих на дифракционных кривых максимумы при 9.3, 11.1, 18.9 и 27.5 Å. Ударные волны, вызываемые захлопыванием кавитационных полостей в режиме кавитации, разрывают водородные связи между структурными элементами. Одновременно происходит фиксирование элементарных слоев минерала на расстояниях, определяемых геометрическими размерами молекул соответствующих органических соединений [99].

Между силикатной поверхностью и полиорганосилоксанами химическая связь может быть получена [71]:

— обработкой силиката мономерными трехфункциональными силанами (в этом случае химическая связь с поверхностью образуется за счет одной функциональной группы, а две другие, гидролизуясь и взаимно конденсируясь с функциональными группами соседних молекул, обеспечивают формирование полимерной пленки);

— нанесением полимера и закреплением его пленки на поверхности.

По данным работ [100, 101], для закрепления силиконовой пленки на кварцевом стекле (которое рассматривается как модель силикатной поверхности) требуется температура не ниже 200° С. Закрепление осуществляется валентными связями, образующимися в результате взаимной конденсации силанольных групп и по реакции с кремнийуглеродными связями полимера.

«Неорганические структуры» с хризотилowym асбестом были получены [102] на полиорганосилоксанфенолформальдегидном связующем. Введение асбеста значительно повышало адгезионные свойства материала, ускоряло отверждение смол и увеличивало их термостойкость. Для выяснения характера взаимодействия полиорганосилоксанов с асбестом авторы обрабатывали его при 150—180° С в течение 2—4 ч тетраэтоксисилоаном и метилфенилдиэтоксисилоаном. По выделению этилового спирта (75%) и уксусной кислоты (65%) был сделан вывод о взаимодействии реагентов с гидроксильными группами асбеста.

Хорошо прослеживается взаимодействие полиорганосилоксанов с силанольными группами силикатной поверхности в органо-



составляет  $\sim 25\text{--}27 \text{ \AA}^2$  [107]. Очевидно, на поверхности стекла площадью  $100 \text{ \AA}^2$  находится примерно 6—8 групп ОН, а на площади  $1000 \text{ \AA}^2$  количество групп ОН будет соответственно около 70. Учитывая стерические факторы, предполагают, что только 0.1 от общего числа групп ОН (т. е. семь гидроксильных групп) может принять участие во взаимодействии с эпоксидными группами полимера. Если представить площадь длиной 100 и шириной  $10 \text{ \AA}$ , то на ней может разместиться макромолекула (входящая в пачечное образование) эпоксидного полимера, содержащего  $\sim 20\%$  эпоксидных групп и имеющего молекулярный вес 600; в этом случае на каждую макромолекулу полимера приходится

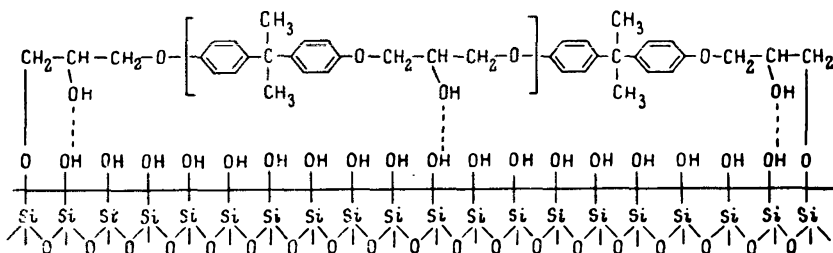


Рис. 3. Схематическое изображение «размещения» макромолекулы эпоксидного полимера на поверхности стекла.

две пропиленоксидные группы (эпоксидная смола на основе эпилхлоргидрина и дифенилопропана).

Эти предположения Андриевской [104] согласуются с данными работы [108]. Автором было подсчитано, что в случае полного растекания по стеклу площадь, занимаемая частью полимера, ограниченной двумя группами ОН, связанными со стеклом водородной связью, составляет  $\sim 80 \text{ \AA}^2$ . На возможность образования водородных и химических связей между эпоксидным полимером и стеклом указано в работах [109—112].

В работе [113] для выяснения характера взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-5 со стекловолокном был применен метод ИК-спектроскопии. Было подтверждено образование химических связей при температуре выше  $100^\circ \text{C}$  устойчивостью привитых СН-и  $\text{CH}_2$ -групп.

Для проверки вышеизложенного предположения о том, что в образовании химических связей между эпоксидной смолой и поверхностью стекла принимают участие эпоксидные группы, было исследовано адгезионное взаимодействие эпоксидных смол со стекловолокном бесщелочного состава (табл. 1). Из приведенных данных видно, что увеличение содержания эпоксидных групп повышает адгезионную прочность к бесщелочному стекловолокну, что также коррелирует с выводами Андриевской [114—116].

Т а б л и ц а 1

## Адгезия эпоксидных смол к бесцелочному стекловолкну

Смола	Содержание эпоксидных групп, %	Адгезионная прочность, кгс/см <sup>2</sup>
ЭД-5	20.8	583
ЭД-6	15.6	426
ЭД-П	12.8	380
ЭД-Л	9.3	326

При обработке толуольными растворами эпоксидной смолы ЭД-6 аэросила [117] наблюдалась адсорбция макромолекул эпоксидного полимера. Прокаливание аэросила и удаление с его поверхности гидроксильных групп приводит, по данным авторов, к уменьшению адсорбции. Предполагается, что причиной такой специфической адсорбции могут быть отрицательно заряженные эпоксигруппы, способные взаимодействовать с протонизированными атомами водорода гидроксильных групп поверхности [118].

## Г л а в а 3

## ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ

Как было отмечено выше, эпоксидные смолы являются отличным связующим для получения порошковых пресс-материалов и покрытий. Они обладают хорошей технологичностью, малой усадкой, отличной адгезией и хорошими механическими свойствами [119]. Число возможных составов с использованием эпоксидных связующих превосходит число типов существующих пластификов. Более того, в эпоксидные смолы можно добавлять разбавители, модификаторы, пластификаторы, которые позволяют менять свойства композиций в широких пределах.

Отличительной чертой эпоксидных смол является их абсолютная нечувствительность к изменению температур при переработке [120]. У фенопластов и аминопластов наблюдается снижение механических свойств вследствие чрезмерного отверждения, у эпоксидных смол возможно лишь неполное отверждение. Одним из недостатков эпоксидных смол и композиций на их основе является их низкая термостойкость (150—200° С). Этого недостатка лишены органосиликатные материалы на полиорганосилоксановом связующем, однако получение порошковых композиций для опрессовки и напыления на них затруднено в силу ряда специфических свойств полиорганосилоксанов.

1. Малые скорости реакций превращения — перехода стадии А (растворимое состояние) в стадии В и С (плавкое и неплавкое), а также высокая температура реакций [121].

Отверждение кремнийорганических полимеров затрудняется тем, что соединению их в трехмерные сетки препятствует одновременно проходящий процесс циклизации [122] и реактивные точки затрачиваются на образование циклов, которые трудно полимеризуются из-за сложной структуры образовавшихся молекул и связанных с этим пространственных затруднений.

Для превращения композиций на основе эпоксидных смол из стадии А в В при 150° С достаточно 0.5—3 мин, а переход их из стадии В в С составляет менее 10 мин и легко регулируется температурой и соответствующим подбором отверждающих агентов.

Для полиорганосилоксановых термореактивных смол, полученных из трифункциональных мономеров, переход из стадии А в В при температуре 200° С составляет 3—60 мин, а из В в С — несколько часов, а если полимеры получены из смеси ди- и трифункциональных мономеров, время перехода увеличивается от 60—80 мин в первом случае (А → В) до нескольких десятков часов во втором (В → С). Применение катализаторов (щелочи, органические соединения алюминия и т. д.) дает возможность значительно сократить время перехода из стадии А в стадию В и довести его до нескольких минут, однако катализаторы оказывают меньшее влияние при переходе смолы из стадии В в стадию С, причем попытки резко сократить время этого перехода пока остались безрезультатными.

2. Высокая вязкость расплавов, способствующая плохому растеканию и смачиванию поверхности.

Эта особенность полиорганосилоксанов объясняется их строением. Известно [121], что линейные молекулы их имеют спиралевидную структуру. Число звеньев в витке зависит от величины органического радикала и длины полимерной молекулы. При нагревании форма молекулы будет изменяться и спираль будет выпрямляться. За счет распрямления вязкость полимера будет увеличиваться, а при высокой вязкости расплавов получают покрытия со значительным газонаполнением [35], что отрицательно сказывается на их качестве.

3. Низкие механические свойства получаемых материалов.

Как было указано выше, при отверждении кремнийорганических полимеров наряду с образованием трехмерной сетки проходит процесс циклизации. В результате этого отвержденный полимер приобретает микрогелевую структуру, т. е. полимерную пространственную сетку, состоящую из микроучастков особенно высокой плотности и с редкими узлами, соединенных между собой. При такой структуре отвержденная кремнийорганическая смола особенно перенапряжена, ее пленка легко отрывается от поверхности, и достаточно небольших внешних нагрузок, чтобы вызвать ее разрушение. Склонность к циклизации кремнийорганической смолы можно свести к минимуму, отверждая ее в среде сильной кислоты [123], что невыполнимо в обычных условиях формирования и отверждения покрытий. Кроме того, кремний-

органические полимеры обладают слабой полярностью, так как полярная силоксановая связь цепей их молекул экранирована неполярными органическими радикалами. Из-за низкой полярности невелики также когезионные силы между цепями молекул, и поэтому, как правило, мала не только механическая прочность кремнийорганических полимеров, но и их адгезия к различным материалам.

Получение теплостойких эпоксидных полимеров шло по трем направлениям:

а) использование более термостойких фенольных компонентов, которые конденсируют с эпихлоргидрином;

б) замена эпихлоргидрина другими оксидными компонентами, в частности бис-эпоксидами;

в) совмещение эпоксидных смол с теплостойкими полимерами.

Среди исследований первого направления в качестве продуктов, подвергающихся эпоксидированию, используют различные соединения: циануровую кислоту [124—126], фенолфталеин [127—129], трифенол [129, 131], бис(оксифенил)карборан [132], циклогексен [133], суммарные фенолы [134], аминопроизводные [135, 136], новолачные фенолформальдегидные смолы [50, 138], бензофенонтетракарбоновый диангидрид [137].

Наибольшей термостойкостью из перечисленных соединений обладают эпоксидные смолы на основе циануровой кислоты. По данным работы [139], теплостойкость полиэпоксида на основе циануровой кислоты лежит в пределах 185—205°С в зависимости от природы отвердителя (табл. 2).

Наибольший интерес из этого вида смол представляет три-

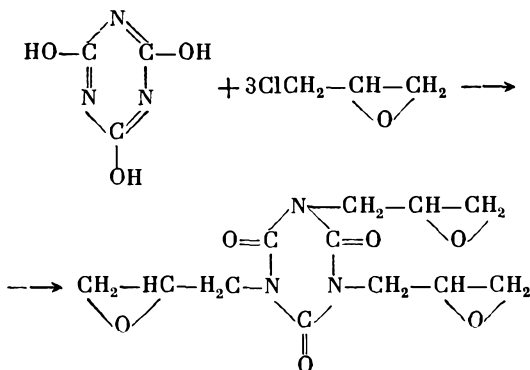
Т а б л и ц а 2

Свойства отвержденной смолы на основе циануровой кислоты

Показатели	Отвердитель			
	гексагидро-фталевый ангидрид	туговое масло и малеиновый ангидрид	фталевый ангидрид	maleиновый ангидрид
Разрушающее напряжение, кгс/см <sup>2</sup> : при изгибе	1190	898	594	1142
при растяжении	647	439	438	522
Удельная ударная вязкость, кгс-см/см <sup>2</sup>	13.4	11.3	7	11
Теплостойкость по Мартенсу, °С	193	205	192	185
Пробивное напряжение, кВ/мм	41	43	—	44
Диэлектрическая проницаемость	3.7	3.9	4.5	4.7
Тангенс угла диэлектрических потерь	1.3·10 <sup>-2</sup>	1.2·10 <sup>-2</sup>	1.5·10 <sup>-2</sup>	1.5·10 <sup>-2</sup>



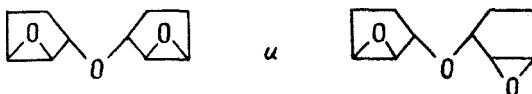
глицидиловый эфир изоциануровой кислоты. Он получается действием эпихлоргидрина на циануровую кислоту [128]:



Продукт состоит из двух стереоизомерных рацематов ( $\alpha=75\%$  и  $\beta=25\%$ ), отличающихся по своим физическим свойствам, однако при отверждении они дают полимеры с одинаковыми свойствами. Триглицидилизоцианурат представляет собой белый кристаллический порошок, плавящийся при  $95-115^\circ\text{C}$ , с термостойкостью по Мартенсу  $300^\circ\text{C}$  [132, 140].

Известно, что повышенной термостойкостью обладают полимеры, в которых реакционноспособные эпоксидные группы расположены ближе друг к другу, что делает сетку структурно плотнее и более насыщенной поперечными связями. Увеличение частоты шпиков повышает термостойкость, химическую стабильность, модуль упругости при растяжении [119].

Для получения эпоксидных полимеров [141] предложено два диэпоксида, являющихся оптическими изомерами:



Их эпоксидные группы находятся ближе друг к другу, чем в обычном эпоксидном полимере, что и способствует их более высокой прочности. При отверждении их *m*-фенилендиамином получаются материалы с термостойкостью до  $235^\circ\text{C}$  и высокой прочностью при низких температурах.

На основе диоксидов: дидicloпентадиена [138], эфира дидicloпентадиена с этилен- и диэтиленгликолем [142], винилдicloгексеном и лимоненом [138, 143, 144] — получены диэпоксины с термостойкостью до  $310^\circ\text{C}$ .

Циклоалифатические смолы с повышенной ударочностью и высокой термостойкостью марки ERL-4221 на основе 3,4'-эпосиддicloгексилметил-3,4-эпосиддicloгексанкарбоксилата представлены в работе [145].

Циклоалифатические эпоксидные смолы, получаемые эпоксидированием олефиновых соединений с помощью перекиси водорода или галогидгидразинов, терmostойки до 250° С [130]. Смолы имеют хорошие диэлектрические характеристики, в том числе и при температуре 250° С [146, 147].

Термостабильностью, высокими диэлектрическими характеристиками, сохраняющимися при высоких температурах, дуго-, трекингоатмосферостойкостью обладают циклоалифатические смолы УП-612, УП-629, УП-632 [149]. Они являются аналогами смол унокс-201, унокс-259, выпускаемых в США и Канаде, и смол СУ-175, СУ-178, СУ-179 швейцарского производства.

Смола УП-612 представляет собой гексагидробензаль-1,1-бис-(гидроксиметил)циклогексана. Она рекомендуется как терmostойкое связующее при изготовлении стеклопластиков, заливочных композиций, порошков для напыления. Основные свойства смолы приведены в табл. 3 [148].

Для изготовления терmostойких атмосферостойких порошков для напыления и стеклопластиков применяется циклоалифатическая эпоксидная смола УП-632, представляющая собой циклоалифатический диэпоксид со сложноэфирными группами. Были изучены свойства эпоксидной композиции следующего состава (вес. ч)

#### Смолы

УП-632 . . . . .	100
УП-581 (эвтектическая смесь эндикового ангидрида и аддукта антрацена с малеиновым ангидридом) . . . . .	123
УП-606/2 (трис(диметиламинометил)фенол) . . . . .	1.2

Получены следующие данные:

Терmostойкость по Мартенсу, °С . . . . .	256
Прочность при изгибе (в кгс/см <sup>2</sup> ) при 20° С . . . . .	890—1000
200° С . . . . .	600—62
Прочность при сжатии, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	1600—1860
Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	460—490
Удельная ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup> . . . . .	8—9
Водопоглощение, % (кипячение в течение 2 ч) . . . . .	0.44
Удельное объемное сопротивление (в Ом·см) при 20° С . . . . .	2·10 <sup>16</sup>
100° С . . . . .	1.8·10 <sup>15</sup>
200° С . . . . .	9.1·10 <sup>9</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>6</sup> Гц: при 20° С . . . . .	0.0163
100° С . . . . .	0.0138
200° С . . . . .	0.0187
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц: при 20° С . . . . .	3.8
100° С . . . . .	4.0
200° С . . . . .	4.3
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	26

Общий недостаток циклоалифатических смол — повышенная хрупкость, что препятствует их широкому применению. Одним из путей преодоления этого недостатка является применение алифатических диэпоксидов.

Для повышения терmostойкости эпоксидных смол проводят

## Свойства отвержденной смолы УП-612

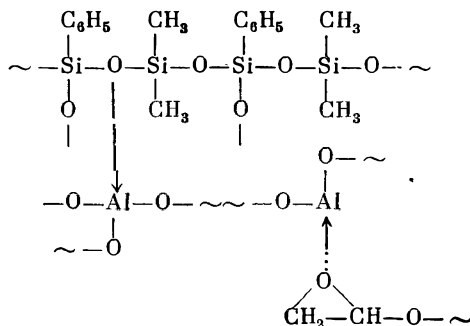
Показатели	Отвердитель		
	метилтетра- гидрофта- левый ангид- рид	полиангид- рид себа- циновой кислоты	комплекс с бензил- амином
Удельная ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>	5.5	20	—
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	3.3	3.3	3.8
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	0.0167	0.0174	0.03
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	8.3·10 <sup>15</sup>	3·10 <sup>15</sup>	—
Дугостойкость, с	—	39	68

их совмещение с ди- и триглицидиловыми эфирами алкилсиланов [150—153], силанолами с одной и тремя ОН-группами, силоксанами в виде димеров или полимеров и т. д. [154—156].

Полиорганосилоксаны с разветвленной структурой, получаемые совместным гидролизом алкил- и арилхлорсиланов, не совмещаются с эпоксидными смолами ни в виде растворов, ни при нагревании. Однородные полимеры образуются при нагревании эпоксидных смол с полиорганосилоксанами, содержащими в своем составе алкоксигруппы. Еще более легко реагируют с эпоксидными смолами замещенные эфиры ортокремневой кислоты [151, 153].

Полное совмещение эпоксидных смол с кремнийорганическими полимерами наблюдается в случае применения фенилтрихлорсиланов. С уменьшением относительного содержания фенильных радикалов совмещаемость их с эпоксидными смолами падает [154].

При совмещении полиорганосилоксанового олигомера, полученного совместным гидролизом фенилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана, с диановой смолой ЭД-18 в присутствии полиалюмофенилсилоксана (Al=5.67%; Si/Al=3.24) получается сополимер с координационными связями в цепях молекул [157], обладающий повышенной адгезией:



При модификации эпоксидной смолы ЭД-20 амидами и имидами карбоновых кислот получены твердые продукты с температурой размягчения 55—270° С. Отвержденные композиции на их основе характеризуются высокими температурами разложения (300—360° С), а стеклопластики сохраняют высокие физико-механические и электроизоляционные свойства даже при температурах 300° С [158].

## Глава 4

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛИКАТНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Изучение взаимодействия полимеров с наполнителями необходимо для получения материалов с заранее заданными свойствами [158].

По данным работы [159], при взаимодействии полимеров с наполнителями происходит существенное изменение физико-химических свойств полимеров, зависящее от природы полимера и наполнителя, а также изменение свойств полимеров на границе раздела с наполнителем. Взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя приводит к резкому ограничению подвижности цепей и надмолекулярных структур. Наполнитель оказывает эффект, аналогичный увеличению количества узлов в пространственной сетке полимера и существенно меняет его термомеханическое поведение [160]. Эти процессы, по мнению исследователей, связаны с влиянием наполнителя на структуру полимера и способностью к образованию собственной структуры в среде полимера.

Путем модифицирования наполнителей можно управлять процессами структурообразования. Наличие функциональных групп на поверхности наполнителя приводит к дополнительной химической сшивке полимер—наполнитель [69].

Как было показано в работах [71, 103, 161], уже на стадии изготовления органосиликатных материалов на полиорганосилоксановом связующем происходит частичная прививка его к силикатной поверхности. В процессе термообработки эта связь закрепляется и обеспечивается дальнейшее взаимодействие функциональных групп связующего и силикатов. В то же время в литературных источниках мало внимания уделяется изучению взаимодействия эпоксидных соединений с поверхностью слоистых силикатов. Исследования в этой области в основном касаются выяснения характера взаимодействия эпоксидных олигомеров со стеклом и стекловолокном. При этом исследователи указывают на возможность образования связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  за счет способ-

ности гидроксильных групп поверхности стекла взаимодействовать с эпоксидными и гидроксильными группами олигомера.

Для исследований были использованы измельченные силикаты (мусковит, хризотилковый асбест, тальк) фракций 50—63 мкм, которые для удаления адсорбированной влаги перед обработкой высушивались в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. и температуре 375° С (хризотилковый асбест) и 200° С (мусковит, тальк). Выбор температурного режима сушки основан на литературных данных по обезвоживанию мусковита [162], талька [163] и хризотилового асбеста [164]. Продолжительность сушки составляет 5—6 ч. Высушенные образцы силикатов хранились в запаянных ампулах.

При составлении модельных систем перед обработкой силикатов эпоксидными соединениями проводились анализы их по химическому составу, содержанию углерода, поверхностных гидроксильных групп, дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ и ДТГ) исследования, снимались инфракрасные спектры и рентгенограммы.

Ампулы с порошками силикатов вскрывались в среде 50%-ного толуольного раствора эпихлоргидрина, глицидола и эпоксидных олигомеров (ЭД-20 и Т-10). Обработка силикатов эпихлоргидрином проводилась в трехгорлой колбе, снабженной термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и стеклянной мешалкой. Температура обработки поддерживалась 80° С, время взаимодействия составляло 20 ч. Отбор проб проводился через 5 ч. Взаимодействие глицидола и эпоксидных олигомеров с силикатами осуществлялось в шаровых мельницах в течение 120 ч. Пробы для анализа отбирались через 24 ч.

Во всех случаях после обработки силикатов фильтрованием суспензии отделялась жидкая фаза от твердой. Порошки обработанных силикатов отмывали в экстракторе Сокслета 50 ч (степень отмывки определялась методом ИК-спектроскопии и химическим анализом на определение процентного содержания эпоксидных групп), сушили при 150° С в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 5—6 ч. Сушка в таких условиях, по мнению ряда авторов [80, 90, 165], гарантирует удаление адсорбированных молекул и оставляет на поверхности силикатов (или кремнезема) химически связанную, или «необратимо адсорбированную» часть реагента.

Высушенные образцы силикатов вновь запаивались в ампулы и хранились до проведения различных анализов. Они анализировались на содержание углерода и поверхностных гидроксильных групп. Кроме того, проводились дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ и ДТГ) анализы, снимались ИК-спектры и рентгенограммы.

## Взаимодействие эпоксидных мономеров с силикатными поверхностями

Как отмечалось выше, исходные силикаты перед взаимодействием были подвергнуты различным анализам. В табл. 4—6 приведены результаты химического анализа используемых силикатов в сопоставлении с данными, рассчитанными по «идеальной» формуле, и средним их составом.

Т а б л и ц а 4

Химический состав мусковита (вес.%)

	Расчет по формуле $KAl[(Si_3Al)O_{10}](OH)_2$	Средний состав, по данным [166]	Химический анализ
$SiO_2$	45.23	38.85—53.02	46.13
$Al_2O_3$	38.44	23.56—46.19	33.14
$Fe_2O_3$	—	До 8.33	1.13
$FeO$	—	» 6.55	1.56
$CaO$	—	» 3.93	0.34
$MgO$	—	» 8.90	1.46
$MnO$	—	» 2.48	0.18
$K_2O$	11.81	2.30—13.91	10.25
$Na_2O$	—	0.03—4.25	0.75
$Li_2O_3$	—	—	0.06
F	—	0.15—4.77	0.15
$H_2O$	4.52	2.04—9.99	4.64

На рис. 4—6 приведены рентгеновские дифрактограммы, инфракрасные спектры и данные комплексного термического анализа исследуемых силикатов, а в табл. 7 — результаты анализа на содержание углерода, потери массы и гидроксильных групп, проведенного для исходных и модифицированных силикатов.

Согласно данным табл. 7, для силикатов, обработанных эпихлоргидрином, увеличиваются процентное содержание углерода

Т а б л и ц а 5

Химический состав хризотилового асбеста (вес.%)

	Расчет по формуле $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$	Средний состав, по данным [167]	Химический анализ
$SiO_2$	43.48	39.62—42.06	38.78
$MgO$	43.48	38.35—42.15	25.76
$Al_2O_3$	—	0.65—2.27	20.87
$Fe_2O_3$	—	0.74—4.52	2.04
$FeO$	—	0.29—1.90	0.97
$CaO$	—	До 0.97	1.78
$MnO$	—	» 0.09	0.61
$K_2O$	—	» 0.06	0.46
$Na_2O$	—	» 0.13	0.29
$CO_2$	—	» 0.70	—
$H_2O$	13.04	12.92—16.60	9.70



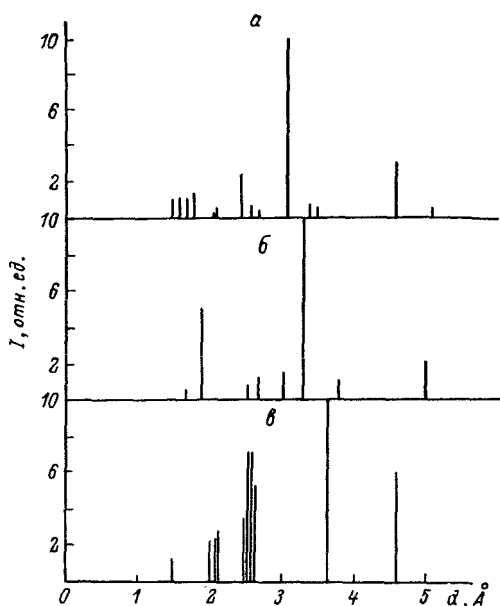


Рис. 4. Рентгенограммы талька (а), мусковита (б) и хризотилового асбеста (в).

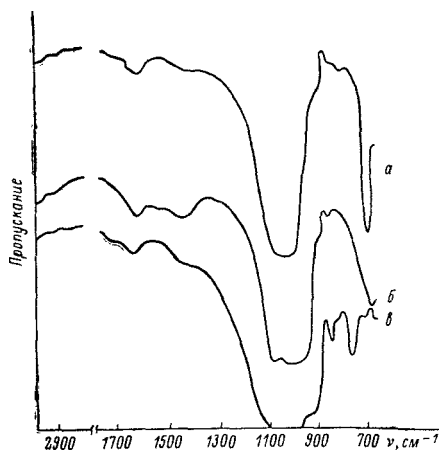


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения талька (а), хризотилового асбеста (б) и мусковита (в).

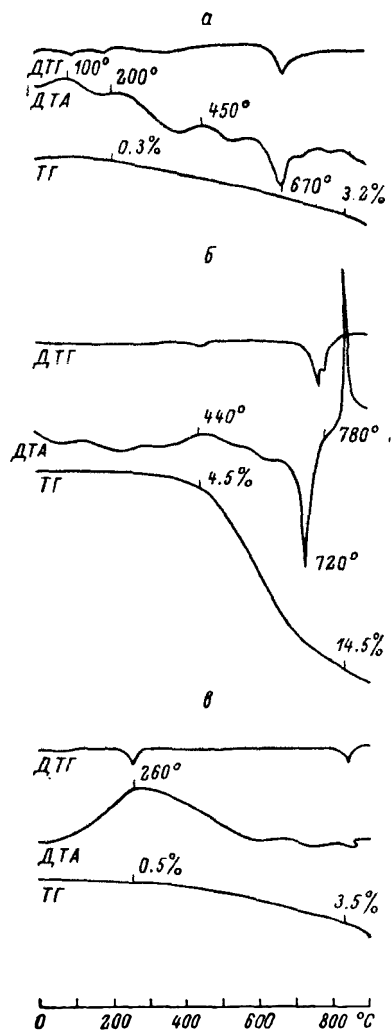


Рис. 6. Комплексный термический анализ талька (а), хризотилового асбеста (б) и мусковита (в).

Т а б л и ц а 6

## Химический состав талька (вес.%)

	Расчет по формуле $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	Средний состав, по данным [168, 169]	Химический анализ
$SiO_2$	63.50	25.99—69.94	58.25
$MgO$	31.74	19.39—38.70	31.09
$Al_2O_3$	—	До 14.87	1.12
$Fe_2O_3$	—	» 9.69	0.19
$FeO$	—	» 7.38	0.55
$CaO$	—	» 18.44	0.91
$MnO$	—	» 2.15	0.34
$K_2O + Na_2O$	—	» 3.54	0.39
$CO_2$	—	» 15.10	—
$H_2O$	4.76	» 23.00	6.94

и потери массы в интервале температур 200—400° С. Можно полагать [94, 97], что при уменьшении содержания поверхностных гидроксильных групп силикатов происходит процесс, связанный с взаимодействием их с функциональными группами эпихлоргидрина. Когда содержание гидроксильных групп уменьшается, можно это уменьшение сопоставить с величиной прироста углерода:

$$[OH]_{\text{исх. обр}} - [OH]_{\text{модиф. обр}} = [C]_{\text{модиф. обр}} - [C]_{\text{исх. обр}}$$

После пересчета на прирост содержания углеводородных групп  $C_3H_5$  получаем:

для хризотилового асбеста

$$0.94 - 0.47 = 0.47 < 0.68 \text{ (5 ч),}$$

$$0.94 - 0.46 = 0.48 < 2.01 \text{ (20 ч);}$$

для талька

$$0.13 - 0.09 = 0.04 < 0.06 \text{ (5 ч),}$$

$$0.13 - 0.12 = 0.01 < 0.07 \text{ (20 ч).}$$

У мусковита наблюдается увеличение содержания гидроксильных групп до 0.18 ммоль/г.

Как видно из приведенных равенств, наряду с участием в реакции силанольных групп поверхности происходят процессы, приводящие к увеличению содержания углерода (для хризотилового асбеста и талька) и гидроксильных групп (для мусковита).

Для оценки взаимодействия рассмотрены деструктивные процессы. Согласно виду кривых ДТА (рис. 7, 8), у обработанного асбеста наблюдаются 2 экзотекста: 350° С, а для талька и мусковита — 290° С. С увеличением времени смешения интенсивность пиков 290 и 350° С растет.

Потери массы, изменение содержания углерода и поверхностных гидроксильных групп силикатов в зависимости от времени их взаимодействия с эпихлоргидрином

	Время взаимодействия, ч	Потери массы в интервале температур 20—400°С, %	Содержание углерода		Прирост содержания углерода, мг-ат/г	Содержание ОН-групп		Прирост групп $\text{C}_2\text{H}_5$ , ммоль/г	Убыль или прирост ОН-групп, ммоль/г
			%	мг-ат/г		%	ммоль/г		
Исходные силикаты: хризотилловый асбест талек мусковит	—	4.2	0.45	0.38	—	1.53	0.94	—	—
	—	0.3	0.21	0.18	—	0.24	0.13	—	—
	—	0.4	0.33	0.27	—	0.18	0.11	—	—
	5	3.4	2.9	2.41	2.03	0.64	0.47	0.68	0.47
	10	11.4	3.3	2.75	2.37	—	—	0.79	—
Модифицированные силикаты: хризотилловый асбест талек	15	12.3	5.7	4.75	4.38	—	—	1.46	—
	20	13.5	7.7	6.42	6.05	0.62	0.46	2.01	0.44
	5	4.1	0.43	0.36	0.18	0.15	0.09	0.06	0.04
	10	4.8	0.47	0.39	0.21	—	—	0.07	—
	15	5.0	0.48	0.40	0.22	0.21	0.12	0.07	0.01
мусковит	20	5.6	0.48	0.40	0.22	0.21	0.12	0.07	0.01
	5	6.1	0.54	0.45	0.18	0.5	0.29	0.06	0.18
	10	7.5	0.56	0.46	0.19	—	—	0.06	—
	15	7.6	0.57	0.47	0.20	—	—	0.06	—
	20	8.1	0.58	0.48	0.21	0.49	0.28	0.07	0.17

Примечания. 1. Потери массы рассчитаны по термограмме ТГ при скорости подъема температуры 9°С/мин. 2. Содержание углерода определялось по Вечерки и Сынеку [170] с кондуктометрическим окончанием анализа. Точность метода  $\pm 0.02\%$ . 3. Содержание поверхностных ОН-групп определялось по методу Чугаева—Церевитинова в модификации Терентьева [70, 82, 171]. Точность определения  $\pm 0.02\%$ .

На кривых ДТГ (рис. 7, 8) увеличение времени взаимодействия отражается в расширении температурного интервала экстремума:

Для хризотилового асбеста . . . . . от 250—320 до 180—390° С  
 » мусковита . . . . . » 290—390 » 180—380° С  
 » талька . . . . . » 250—350 » 220—390° С

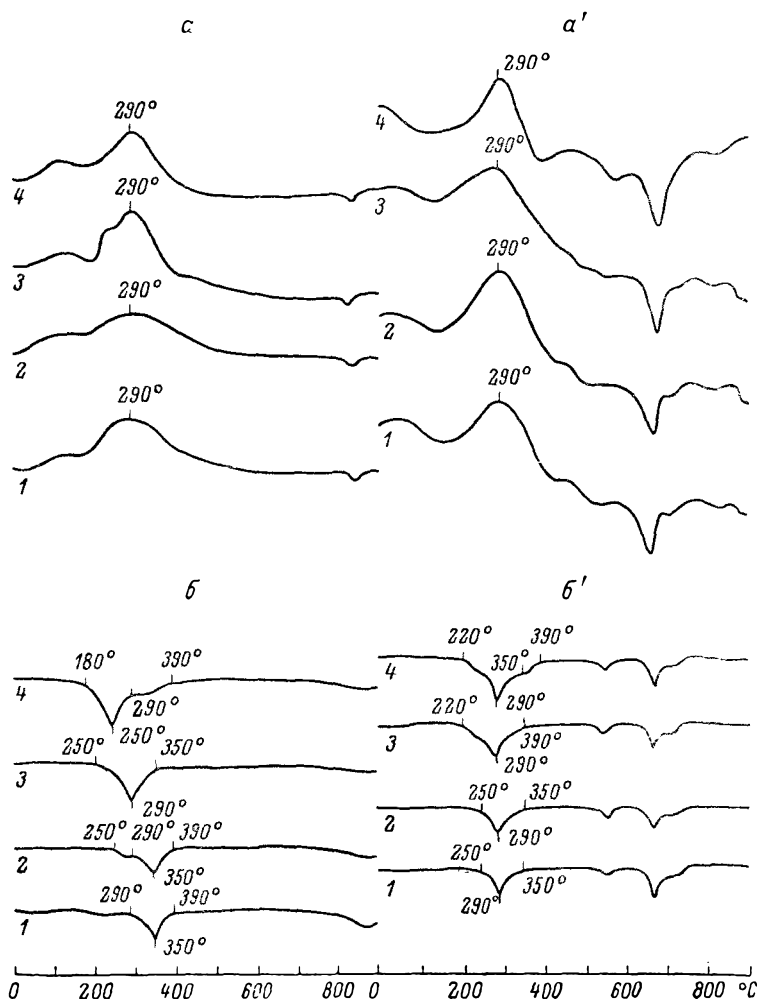


Рис. 7. Кривые ДТА (а, а') и ДТГ (б, б') модифицированных эпихлоргидрином мусковита (а, б) и талька (а', б').

Скорость подъема температуры 9° С/мин. Время взаимодействия, ч: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20.

Кроме того, на высокотемпературных склонах пиков выявляются перегибы при 320, 350, 390° С, свидетельствующие о химическом изменении эпихлоргидрина ( $T_{\text{кпп}}=116^\circ \text{С}$ ).

Как было установлено с помощью качественных реакций [172], в модифицированных силикатах отсутствуют эпоксидные группы. Это свидетельствует о раскрытии эпоксидного кольца на поверхности таких силикатов. Так как

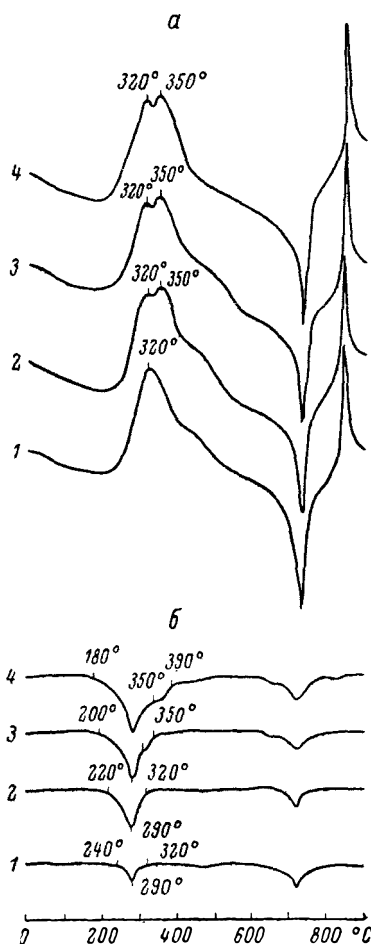


Рис. 8. Кривые ДТА (а) и ДТГ (б) модифицированного эпихлоргидрином хризотилового асбеста.

Скорость подъема температуры  $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Время взаимодействия, ч: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20.

реакции взаимодействия гидроксилсодержащих соединений с эпихлоргидрином могут проходить в различных условиях — без катализатора, с основным и кислотным катализаторами, кислые гидроксилы силикатной поверхности могут катализировать раскрытие эпоксидного кольца с образованием полиэпихлоргидрина [172]. Однако, как показало определение хлора нефелометрическим методом [173], хлор также отсутствует в модифицированных силикатах, т. е. отсутствует и свободный полиэпихлоргидрин. Возможно, происходит этерифицирование группы, содержащей атом хлора, силанольными группами силикатной поверхности, катализируемое за счет щелочных групп бруситового и гидраргилитового слоев [174].

Не исключена также и возможность непосредственного взаимодействия силанольных групп поверхности с эпоксидной группой в эпихлоргидрине с последующим этерифицированием группы, содержащей хлор [175]. На ИК-спектрах модифицированных эпихлоргидрином силикатов (рис. 9) зафиксированы полосы  $1420$ ,  $1470$ ,  $2930$  и  $2970\text{ см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  [176, 177].

При механохимическом взаимодействии толуольного раствора глицидола и силикатов, как и в случае с эпихлоргидрином, увеличиваются процентное содержание углерода и потери массы в интервале температур  $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$  (табл. 8).

При уменьшении содержания поверхностных гидроксильных групп в модифицированных глицидолом силикатах (в ммоль/г) имеем равенства:

$$0.28 - 0.24 = 0.04 < 0.67 \text{ (хризотилковый асбест),}$$

$$0.14 - 0.13 = 0.01 < 0.29 \text{ (тальк).}$$

Для мусковита наблюдается увеличение содержания гидроксильных групп (0.06 ммоль/г). Таким образом, как и в случае с эпихлоргидрином, при взаимодействии глицидола с силикатами

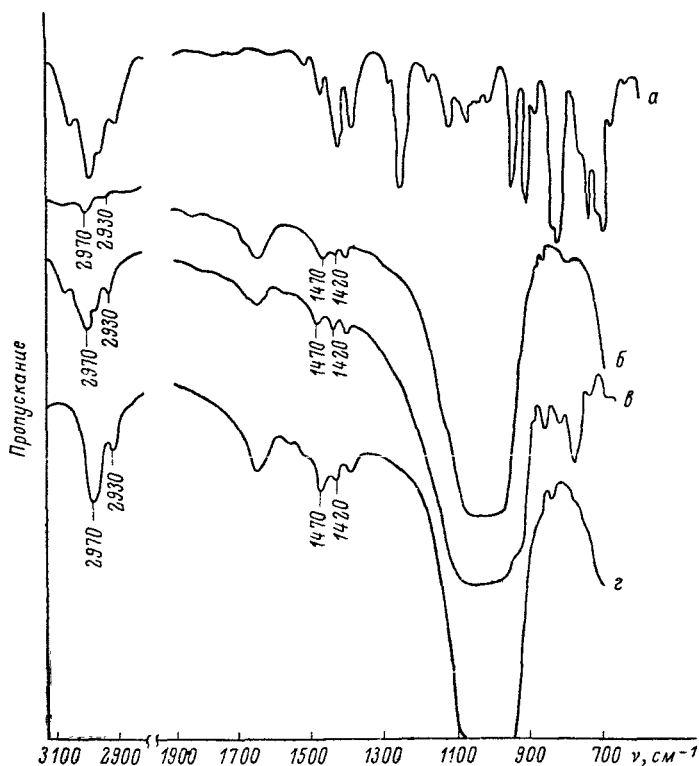


Рис. 9. Инфракрасные спектры поглощения эпихлоргидрина (а) и модифицированных им силикатов: талька (б), мусковита (в) и хризотилового асбеста (г).

(табл. 8) в реакцию вступают силанольные группы силикатной поверхности, а также идут процессы, приводящие к увеличению содержания углерода и гидроксильных групп.

На кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) для всех модифицированных глицидолом силикатов обнаруживается экзоэффект при 350° С (рис. 10, 11). С увеличением времени взаимодействия растет интенсивность пиков. На кривых ДТГ (рис. 10, 11) увеличение времени взаимодействия ведет к расширению температурного интервала экстремума от 300—400 до 250—420° С. Кроме того, на высокотемпературном склоне пика выявля-



Потери массы, изменение содержания углерода и гидроксильных групп силикатов в зависимости от времени их взаимодействия с глициолом

	Время взаимодействия, ч	Потери массы в интервале температур 200—400° С, %	Содержание углерода		Прирост содержания углерода, мг-ат/г	Содержание ОН-групп		Прирост групп $\text{C}_2\text{H}_5$ , ммоль/г	Убыль или прирост ОН-групп, ммоль/г
			%	мг-ат/г		%	ммоль/г		
Исходные силикаты: хризотилловый асбест мусковит талек	—	1.2	0.45	0.38	—	0.47	0.28	—	—
	—	0.4	0.33	0.27	—	0.26	0.15	—	—
	—	0.3	0.21	0.18	—	0.23	0.14	—	—
Модифицированные силикаты: хризотилловый асбест	24	2.1	0.98	0.81	0.43	—	—	0.143	—
	48	1.5	1.01	0.84	0.46	—	—	0.153	—
	72	4.7	2.83	2.36	1.98	—	—	0.660	—
	96	5.1	2.90	2.41	2.03	0.40	0.24	0.676	0.04
мусковит	24	1.1	1.29	1.07	0.80	—	—	0.26	—
	48	1.3	1.31	1.09	0.82	—	—	0.28	—
	72	1.6	1.38	1.15	0.88	0.35	0.21	0.29	0.06
	96	1.9	—	—	—	—	—	—	—
талек	24	1.1	1.06	0.88	0.70	—	—	0.23	—
	48	1.3	1.11	0.93	0.75	—	—	0.25	—
	72	1.2	1.16	0.97	0.79	—	—	0.26	—
	96	1.2	1.28	1.06	0.88	0.21	0.13	0.29	0.01

Примечание. Потери массы рассчитаны по термограмме ТГ при скорости подъема температуры 9° С/мин.

ются перегибы (350, 420° С), свидетельствующие о химическом изменении глицидола ( $T_{\text{квп}}=163-164^\circ\text{С}$ ). Отсутствие эпоксидных групп в модифицированных глицидолом силикатах [172] свидетельствует о их раскрытии. Эти данные позволяют предположить механизм взаимодействия, аналогичный тому, который принят для случая с эпихлоргидрином.

В пользу образования органо-производных силикатов свидетельствуют инфракрасные спектры поглощения модифицированных глицидолом силикатов (рис. 12), на котором зафиксированы полосы поглощения 1420, 1470  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  [177].

Рентгенограммы модифицированных силикатов представлены на рис. 13—15 [178]. Воздействие эпихлоргидрина и глицидола видоизменяет структуру хризотилового асбеста, что проявляется в изменении интенсивности рефлексов. Наибольшие изменения наблюдаются для рефлексов *hol* (201, 202, 204, 204). Такое явление, по-видимому, свидетельствует в пользу проникновения глицидола и эпихлоргидрина в межслоевое пространство хризотилового асбеста, что подтверждается образованием его органопроизводных. Аналогичное воздействие оказывают эпихлоргидрин и глицидол на мусковит и тальк, хотя и в меньшей степени, чем на асбест. У талька наибольшие изменения рефлексов зафиксированы для  $d$ , равного 1.69, 1.65, 1.52 Å, а у мусковита — 4.52, 3.89, 2.78, 2.56, 2.37, 1.72, 1.49 Å.

Таким образом, действие поверхности силикатов может проявиться: — в каталитической активности, способствующей образованию поли-эпихлоргидрина и глицерина;

— во взаимодействии силанольных групп силикатов с эпоксидными группами и хлором эпихлоргидрина;

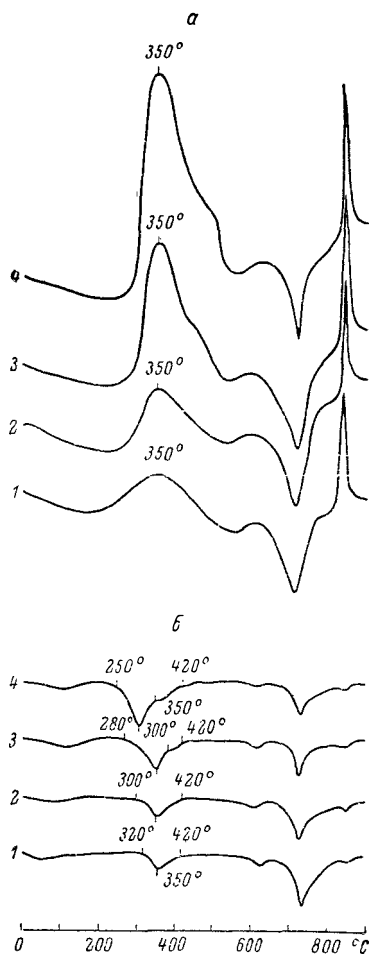


Рис. 10. Кривые ДТА (а) и ДТГ (б) модифицированного глицидолом хризотилового асбеста.

Скорость подъема температуры  $9^\circ\text{С/мин}$ . Время взаимодействия, ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96.

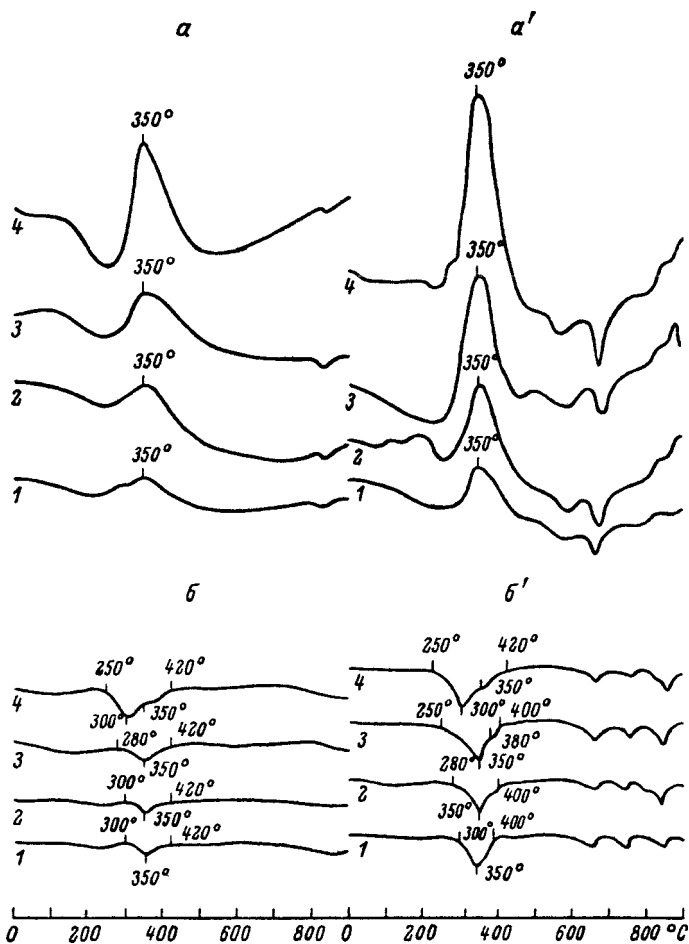


Рис. 11. Кривые ДТА (а, а') и ДТГ (б, б') мусковита (а, б) и талька (а', б'), модифицированных глицидолом.

Скорость подъема температуры  $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Время взаимодействия, ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96.

— во взаимодействии силанольных групп силикатов с хлором и гидроксильными группами образующихся соответственно полиэпихлоргидрина и глицерина.

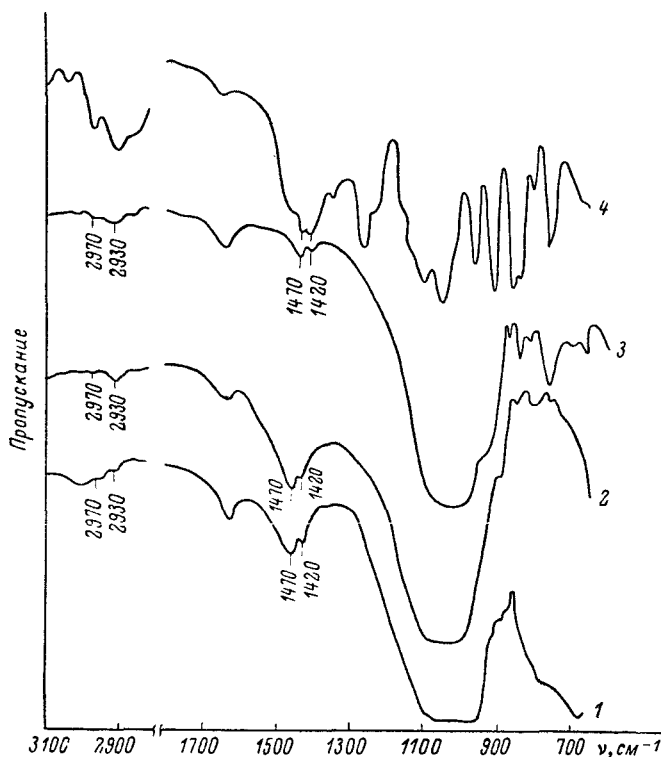


Рис. 12. Инфракрасные спектры поглощения глицидола (4) и модифицированных им силикатов: хризотилового асбеста (1), мусковита (2) и талька (3).

### Взаимодействие эпоксидного (ЭД-20) и эпоксикремнийорганического (Т-10) олигомеров с силикатными поверхностями

Эпихлоргидрин и глицидол можно рассматривать как простейшие модели эпоксидного (ЭД-20) и эпоксикремнийорганического (Т-10) олигомеров. Поэтому следовало ожидать, что, как и в предыдущем случае, продуктами взаимодействия силикатной поверхности с эпоксидными олигомерами будут их органопроизводные (это предположение подтверждается данными рис. 13—15).

Согласно данным дифференциально-термического анализа, разложение эпоксидных соединений ЭД-20 и Т-10 происходит в два этапа — первый в интервале температур 260—470° С, второй —

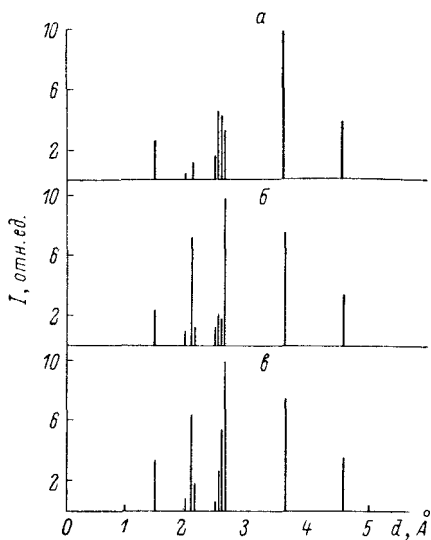


Рис. 13. Рентгенограммы хризотилового асбеста, модифицированного олигомером ЭД-20 (а), глицидолом (б) и эпихлоргидрином (в).

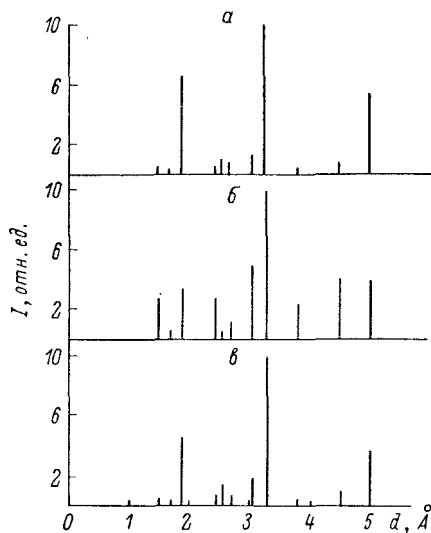


Рис. 14. Рентгенограммы мусковита, модифицированного олигомером ЭД-20 (а), глицидолом (б) и эпихлоргидрином (в).

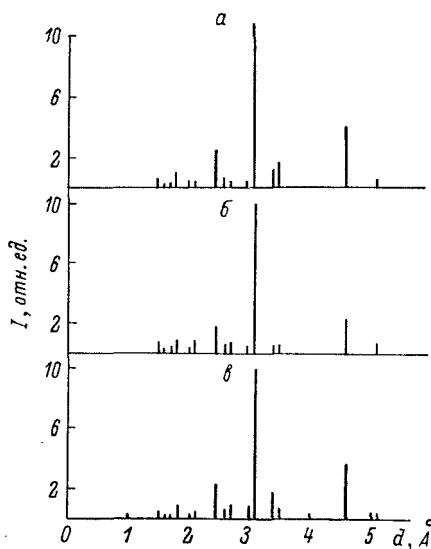


Рис. 15. Рентгенограммы талька, модифицированного олигомером ЭД-20 (а), глицидолом (б) и эпихлоргидрином (в).

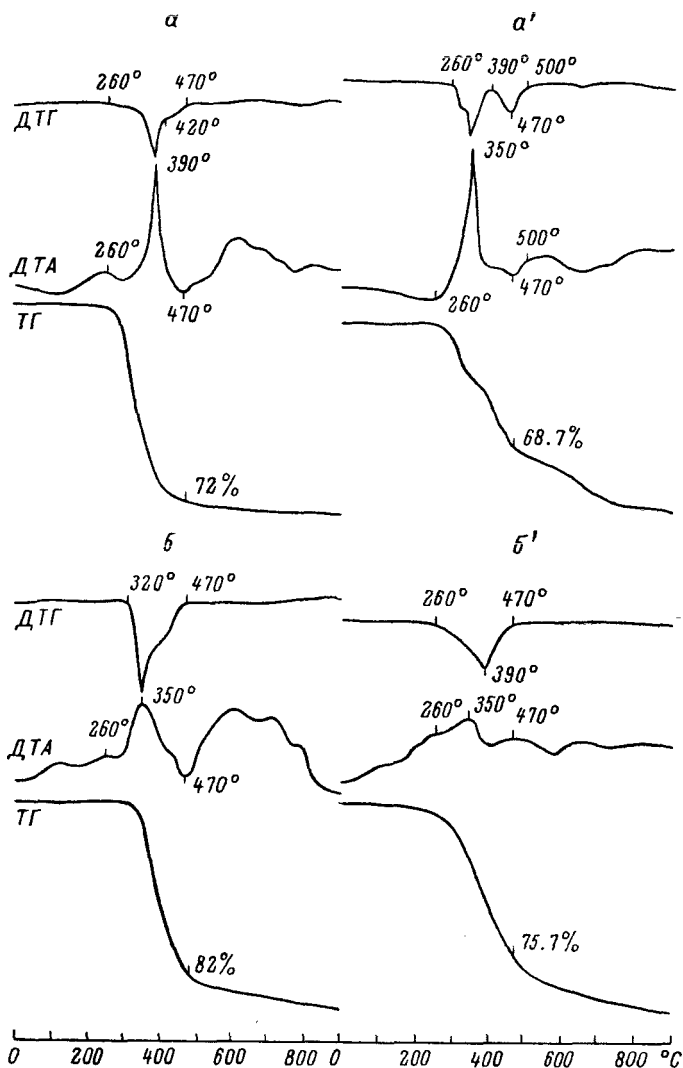


Рис. 16. Кривые комплексного термического анализа олигомеров ЭД-20 (а, б) и Т-10 (а', б').

Скорость подъема температуры 9° С/мин. а, а' — неотвержденные смолы; б — отверждение с помощью ПЭПА, б' — МГТФА.



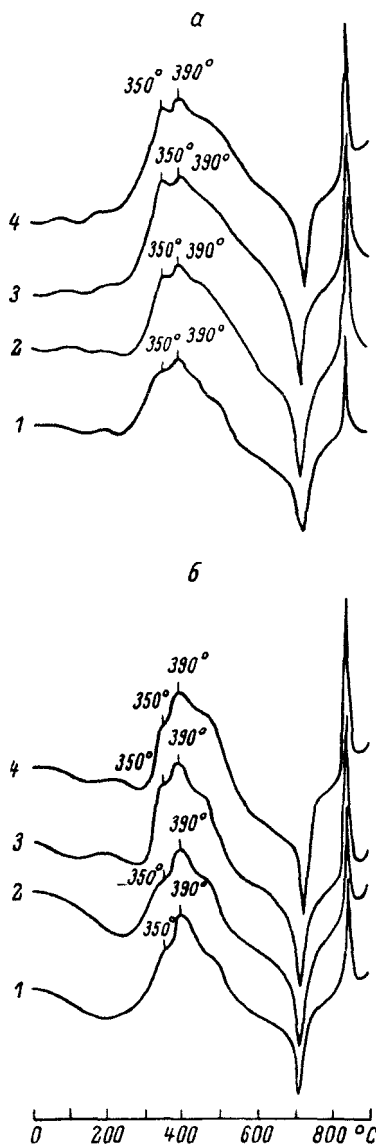


Рис. 17. Кривые ДТА модифицированного олигомерами ЭД-20 (а) и Т-10 (б) хризотилового асбеста.

Время взаимодействия, ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96.

470—900° С (рис. 16). Экзоэффекты на кривых ДТА связаны с термоокислительной деструкцией полимеров. Наиболее выраженные экзоэффекты отмечены у исходных олигомеров при 390° С (ЭД-20) и 350° С с температурным перегибом на кривой ДТГ при 390° С (Т-10), а у отвержденных смол — при 350° С.

На кривых ДТА силикатов, обработанных олигомерами ЭД-20 и Т-10, проявляются экзоэффекты при 350 и 390° С (рис. 17—19). Появление максимума при 350° С обусловлено наличием на поверхности модифицированных силикатов хемосорбированных макромолекул олигомеров ЭД-20 и Т-10, что подтверждается сходством кривых ДТА на первом этапе разложения модифицированных силикатов и смол, отвержденных полиэтиленполиамином и метилтетрагидрофталевым ангидридом (рис. 16).

Можно предположить, что, как и в случае взаимодействия смолы ЭД-20 с аэросилом [118] и эпоксидных мономеров (эпихлоргидрин и глицидол) с силикатами, причиной такого явления может быть реакция эпоксидных групп с силанольными группами поверхности.

Для проверки высказанного предположения использован метод ИК-спектроскопии [179]. О степени взаимодействия эпоксидных групп с силанольными группами силикатов можно судить по уменьшению интенсивности полос 830 и 920  $\text{см}^{-1}$ , отвечающих деформационным колебаниям эпоксидного кольца [176, 177]. Однако для модифицированных силикатов такая оценка затруднена (особенно по полосе 920  $\text{см}^{-1}$ ) ввиду перекрывания в этой области полос эпоксидного олигомера и силиката (рис. 20).

Рис. 18. Кривые ДТА модифицированного олигомерами ЭД-20 (а) и Т-10 (б) мусковита.

Время взаимодействия, ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96.

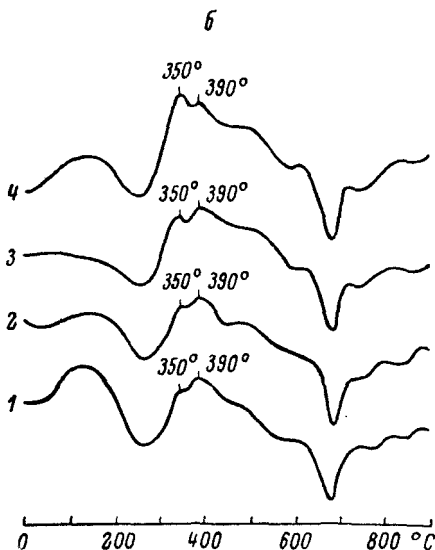
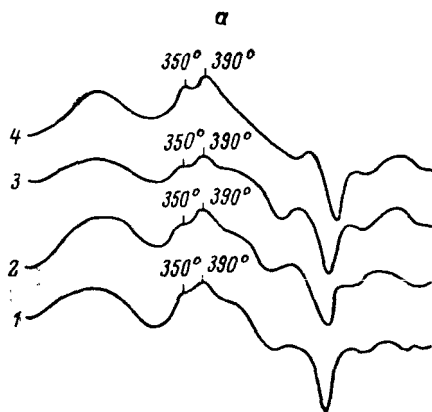
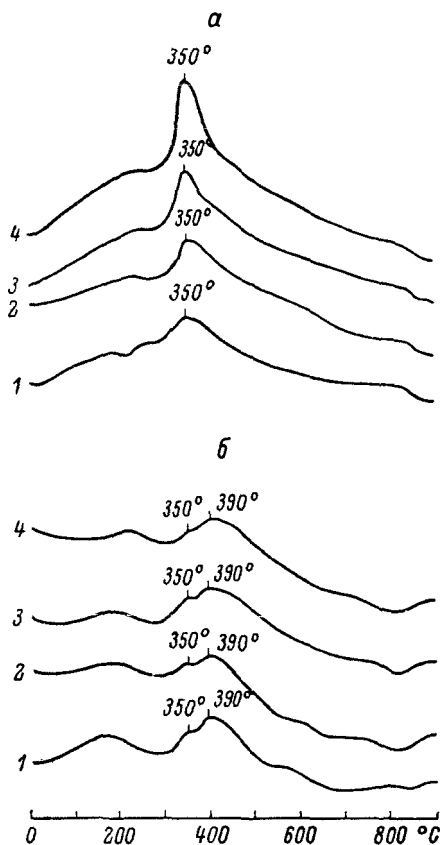


Рис. 19. Кривые ДТА модифицированного олигомерами ЭД-20 (а) и Т-10 (б) талька.

Время взаимодействия, ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 96.

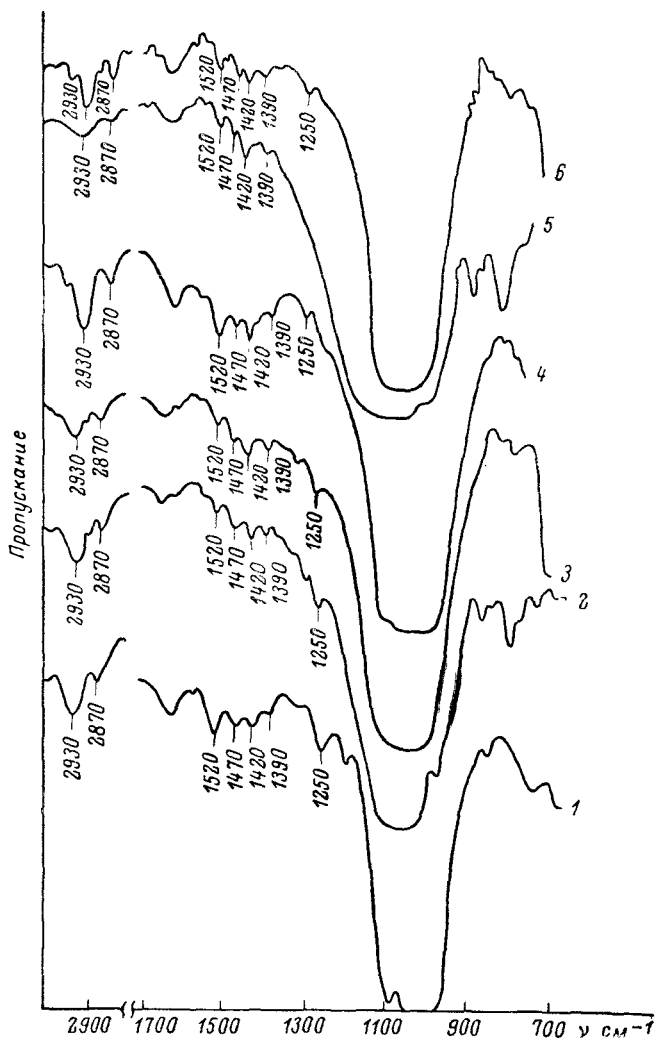


Рис. 20. Инфракрасные спектры поглощения модифицированных олигомерами ЭД-20 (1—3) и Т-10 (4—6) силикатов: хризотилового асбеста (1, 4), мусковита (2, 5) и талька (3, 6).

О присутствии олигомеров свидетельствуют полосы 1250, 1390, 1420, 1470, 2870, 2930  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $=\text{C}-\text{O}$

в  $C_6H_5-O-C$ , деформационные колебания групп  $CH_3$  в  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CH_3 \end{array}$  и

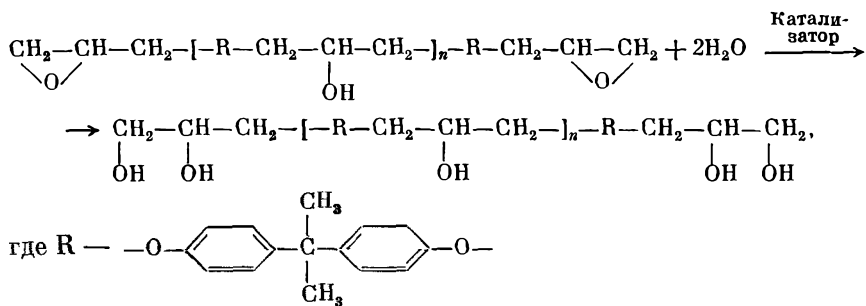
групп  $\text{CH}_2$  в  $\text{CH}_2-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{O}-$ , валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , симметричные и асимметричные колебания групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ) [177].

С увеличением времени взаимодействия растет количество привитого олигомера (табл. 9), что проявляется в увеличении доли потерь массы у обработанных силикатов в температурном интервале 260—470° С.

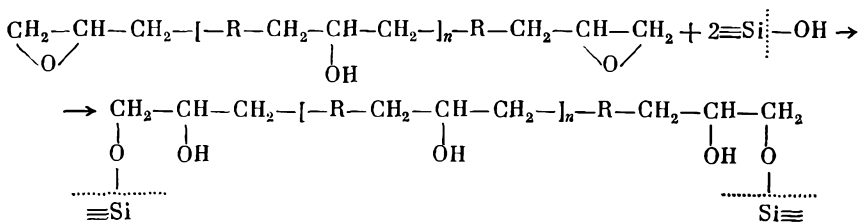
Об участии гидроксильных групп поверхности силикатов во взаимодействии с эпоксидными группами олигомеров ЭД-20 и Т-10 свидетельствует увеличение содержания углерода и изменение количества гидроксильных групп в обработанных силикатах (табл. 10, 11).

Полученные данные позволяют предположить двойную роль поверхности силикатов:

а) каталитическая активность кислых силанольных групп поверхности, способствующая раскрытию эпоксидного кольца и увеличению гидроксильных групп в полимере по схеме



б) взаимодействие силанольных групп силикатов с эпоксидными и гидроксильными группами олигомеров



Результаты термogrавиметрического анализа (ТГ) исходных силикатов, не отвержденных и отвержденных смол ЭД-20, Т-10 и обработанных ими силикатов

	Продолжительность обработки, ч	Потери массы, %			Доля потерь массы, %		
		0—260° С	260—470° С	470—900° С	0—900° С	260—470° С	470—900° С
Смолы:							
ЭД-20 неотвержденная	—	1	71	28	100	71	28
ЭД-20, отвержденная	—	1	81	18	100	81	18
ПЭПА							
Т-10 неотвержденная	—	1	68.7	30.3	100	68.7	30.3
Т-10, отвержденная	—	3.9	71.7	24.4	100	71.7	24.3
МТГФА							
Исходные силикаты:							
хризотилловый асбест	—	2.9	1.6	10.1	14.6	11.3	69.2
мусковит	—	0.56	0.50	2.5	3.56	14.1	70.2
талек	—	0.3	0.4	2.5	3.2	12.5	78.1
Модифицированные силикаты:							
хризотилловый асбест	24	1.3	2.6	11.2	15.7	25.1	74.1
	48	1.4	4.6	10.8	16.3	28.2	63.2
	72	1.4	5.0	10.5	16.9	29.4	60.0
	96	1.5	5.52	10.6	17.4	30.0	60.0
	24	0.17	0.2	2.65	3.16	10.75	83.8
	48	0.21	0.5	2.70	3.27	15.8	82.5
	72	0.21	1.03	2.62	3.86	26.9	70.0
	96	0.62	1.32	3.04	4.98	38.9	65.9
мусковит	24	0.16	0.5	1.9	2.56	19.6	78.1
	48	0.21	0.77	2.5	3.34	22.0	75.1
	72	0.09	0.94	2.54	3.55	26.5	71.2
	96	0.07	1.07	2.51	3.59	30.0	69.3
талек	24	0.16	0.5	1.9	2.56	19.6	78.1
	48	0.21	0.77	2.5	3.34	22.0	75.1
	72	0.09	0.94	2.54	3.55	26.5	71.2
	96	0.07	1.07	2.51	3.59	30.0	69.3

Т а б л и ц а 10

Зависимость содержания углерода (в вес.%) в силикатах от продолжительности механо-химической обработки их в толуольной среде эпоксидных полимеров

Продолжи- тельность обработки, ч	Хризотилковый асбест	Мусковит	Тальк
--	-------------------------	----------	-------

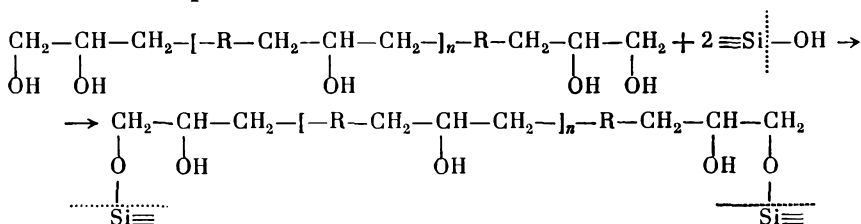
## Обработка ЭД-20

24	3.29	1.06	0.84
48	3.50	1.37	0.87
72	4.27	1.65	1.02
96	4.38	2.1	1.22

## Обработка Т-10

24	2.11	0.80	0.77
48	2.46	0.83	0.82
72	2.69	1.08	0.86
96	2.83	1.25	1.08

и с продуктами, образованными в результате каталитической активности поверхности силикатов,



Т а б л и ц а 11

Содержание поверхностных гидроксильных групп и углерода в исходных и обработанных эпоксидными олигомерами силикатах

Эпоксидный олигомер	Силикат	Содержание групп, ммоль/г			Содержание OH-групп, ммоль/г		
		обработанный образец	исходный образец	разность	обработанный образец	исходный образец	разность
ЭД-20	Хризотил- вый асбест	3.65	0.375	3.275	0.675	0.9	0.225
	Мусковит	1.75	0.44	1.31	0.5	0.1	0.4
	Тальк	1.0	0.18	0.82	0.063	0.14	0.077
Т-10	Хризотил- вый асбест	2.35	0.375	1.975	0.46	0.9	0.44
	Мусковит	1.65	0.275	1.325	0.21	0.11	0.1
	Тальк	0.9	0.216	0.684	0.09	0.14	0.31



По количеству привитого углерода (в %):

	ЭД-20	Т-10
Хризотилковый асбест . . . . .	4.38	2.83
Мусковит . . . . .	2.10	1.25
Тальк . . . . .	1.22	1.08

можно определить ряд активности силикатов по отношению к исследуемым олигомерам: хризотилковый асбест > мусковит > тальк.

Следует также отметить, что активность олигомера ЭД-20 больше, чем Т-10. Полученные результаты можно объяснить увеличенной функциональностью олигомера ЭД-20 (эпоксидное число 20.8%) по сравнению с олигомером Т-10 (эпоксидное число 12.8%), что еще раз подтверждает предполагаемый механизм взаимодействия по эпоксидной группе и коррелирует с данными работ [104] об увеличенной адгезионной прочности смол с большим содержанием эпоксидных групп.

## Глава 5

### ПОРОШКОВЫЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Как уже отмечалось выше, надежность элементов электронной техники в значительной степени определяется технологичностью применяемых материалов.

Применение порошковых герметизирующих материалов позволяет распространить прогрессивные методы капсулирования (опрессовка и напыление) на изделия электронной техники, а стабильность сохранения диэлектрических и физико-механических свойств обеспечивает повышение надежности работы электронной аппаратуры в целом [180—184].

При разработке порошковых герметизирующих материалов нами были учтены результаты проведенных исследований модельных композиций. Как показали исследования, механохимическая обработка слоистых силикатов (мусковит, хризотилковый асбест, тальк) растворами эпоксидных олигомеров приводит к получению соответствующих органопроеизводных, при этом с увеличением времени взаимодействия увеличивается количество привитого олигомера, о чем свидетельствуют данные термогравиметрического и химического анализов.

Следовало ожидать повышения термостойкости разрабатываемых материалов за счет химического взаимодействия эпоксидных и гидроксильных групп эпоксидных олигомеров с реакционными группами силикатных компонентов, при котором образуется пространственноститая структура органосиликатного материала.

Учитывался обнаруженный факт повышенной активности к силикатам эпоксидных олигомеров с большей функциональностью.

Так, при разработке термостойких органосиликатных пресс-материалов (ОСПМ) и эпоксидных органосиликатных порошков (ЭПОС) в качестве связующего использован триглицидилизоцианурат с эпоксидным числом 40. При подборе соотношений силикатных компонентов в разрабатываемых материалах учитывалась активность силикатов по отношению к эпоксидным олигомерам. Поэтому основную силикатную часть в этих материалах составляет хризотилковый асбест, активность которого к эпоксидным полимерам выше, чем у остальных силикатов.

Были учтены результаты предыдущих исследований [185] по применению в термостойких (до 450° С) пресс-композициях сочетания мусковита и хризотилового асбеста, которое обеспечивает оптимальные физико-механические свойства органосиликатных материалов на кремнийорганическом связующем.

Принимался во внимание также известный из литературных данных факт хорошей совместимости эпоксидных смол и полиорганосилоксанов, содержащих фенильные и алкоксильные радикалы [188, 189]. Это свойство кремнийорганических и эпоксидных полимеров использовалось как при изготовлении материалов на комбинированном эпоксидно-полиорганосилоксановом связующем, так и при введении в качестве наполнителей органосиликатных порошков типа ВНПМ. Степень наполненности систем определялась требуемыми технологическими свойствами; для получения полной сшивки материалов были использованы ангидриды кислот, ароматические амины и ускорители отверждения.

### Пресс-материалы, перерабатываемые при низком давлении

Общими требованиями к герметизирующим пресс-материалам являются высокий уровень диэлектрических свойств и стойкость в различных условиях эксплуатации. При герметизации изделий опрессовкой высокие давления прессования недопустимы, так как в процессе капсулирования чувствительные к деформациям узлы изделий электронной и электротехнической аппаратуры (трансформаторы, резисторы, конденсаторы, элементы с ферритами и др.) могут быть повреждены или выведены из строя.

Требуемые технологические свойства определяют тип полимерного связующего, степень наполненности пресс-материала, вид наполнителя. Как показали исследования [185—187], оптимальный уровень свойств в сочетании с теплостойкостью до 400—450° С может быть достигнут при введении в пресс-композиции на основе полиметилфенилсилоксана в качестве наполнителей мусковита и хризотилового асбеста в количестве до 70%. Недостатками полученных органосиликатных пресс-порошков типа ВНПМ являются их низкая механическая прочность и плохая текучесть, что обусловлено высокой наполненностью системы и общими свой-

**Изменение массы и электроизоляционных свойств пресс-материалов  
при испытании на стойкость к термоударам,  
действию соляного тумана, УФ-облучения и повышенной влажности**

Вид испытаний	Материал	Потери (—) или прирост (+) массы, %	Электрическая прочность, кВ/мм		Удельное объем- ное сопротив- ление, $10^{14}$ Ом · см	
			исход- ная	после испытаний	исход- ное	после испытаний
Термоциклирова- ние (10 циклов): —60÷+300° С	ОСПМ-51	—1.49	27	24	2.8	5.3
	ОСПМ-52	—2.59	28	23	1.8	0.5
	—60÷+250° С					
	ОСПМ-51	—0.4	30	28	8.0	5.0
	ОСПМ-52	—2.1	30	28	2.0	0.3
	КЭП-1	—0.26	30	25	7.4	2.5
—60÷+200° С	КЭП-2	—0.32	28	23	2.1	2.8
	КЭП-1	—0.26	30	26	7.4	2.5
	КЭП-2	—0.32	28	23	2.1	2.8
	Действие УФ-об- лучения					
	ОСПМ-51	—0.012	27	30	3.0	4.9
	КЭП-1	—0.1	23	30	2.5	2.5
Выдержка в атмо- сфере соляного тумана	ОСПМ-51	+0.58	27	23	2.6	1.5
	КЭП-1	+0.43	28	23	2.5	2.3
Действие 95— 98%-ной влаж- ности при 40° С	ОСПМ-51	+2.4	29	24	3.0	2.4
	ОСПМ-52	+3.4	30	22	7.8	2.0
	КЭП-1	+0.75	48	35	7.1	2.3
	КЭП-2	+0.55	32	25	2.2	2.3

ствами, характерными для материалов на кремнийорганической основе.

В качестве полимерной основы в термостойких пресс-композициях КЭП (эпоксикремнийорганический порошок) и ОСПМ использованы диановая, эпоксикремнийорганическая и эпоксидиануратная смолы.

Пресс-материалы были испытаны на термоциклирование в температурном диапазоне от —60 до +300° С, действие ультрафиолетового облучения, солевого тумана, повышенной влажности, подвергнуты длительному термостарению на воздухе при 200 и 250° С. В ходе испытаний определялось изменение массы, механической прочности и электроизоляционных свойств [190]. В камере влажности образцы выдерживались в течение 1500 ч. Ультрафиолетовое облучение проводилось в течение 120 ч, воздействие солевого тумана — 10 сут. При испытании на стойкость к термоударам выдержка при каждой температуре составляла 30 мин. Некоторые результаты представлены в табл. 12 и 13.

Анализ результатов испытаний показывает, что пресс-материалы марок КЭП и ОСПМ сохраняют высокие диэлектрические

## Изменение диэлектрических свойств пресс-материалов с температурой

Показатели	Марка материала	Температура, °С			
		20	150	200	300
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	КЭП-1	$1 \cdot 10^{15}$	$4.5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{11}$	—
	КЭП-2	$1 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{10}$	—
	ОСПМ-51	$1 \cdot 10^{15}$	—	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^9$
	ОСПМ-52	$1 \cdot 10^{15}$	—	$2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^9$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6$ Гц	КЭП-1	0.020	0.018	0.017	—
	КЭП-2	0.025	0.029	0.031	—
	ОСПМ-51	0.044	—	0.066	0.054
	ОСПМ-52	0.027	—	0.052	0.062
Диэлектрическая проницаемость	КЭП-1	4.4	4.6	4.8	—
	КЭП-2	4.5	4.8	4.9	—

свойства при климатических испытаниях и повышенных температурах. При длительном воздействии (до 8000 ч) температуры  $200^\circ\text{C}$  материалы марки КЭП сохраняют высокие диэлектрические и механические свойства при малых потерях веса (рис. 21, 22), а ОСПМ в течение 4000 ч имеют высокие показатели механической прочности ( $\sigma_{\text{сж}}$  не менее  $450\text{—}650\text{ кгс/см}^2$ ) при температуре  $250^\circ\text{C}$  (рис. 23).

Пресс-материалы марки КЭП были испытаны на влияние нейтронного и  $\gamma$ -облучения с замерами изменения сопротивления изоляции и на протяжении пробы. Испытания проводились при воздействии потока тепловых нейтронов интенсивностью  $4 \cdot 10^{12}$  и  $1.2 \cdot 10^{13}$  н/см·с и интегрального потока  $8.6 \cdot 10^{15}\text{—}4.3 \cdot 10^{16}$  н/см.

Установлено, что пресс-материал КЭП-1 сохраняет диэлектрические свойства до интегрального потока  $10^{16}$  н/см $^2$ , при котором  $\rho_V = 3 \cdot 10^{11}$  Ом·см,  $E_{\text{пр}} = 14.3$  кВ/мм, а КЭП-2 — до  $10^{17}$  н/см $^2$ , при котором  $\rho_V = 4 \cdot 10^{11}$  Ом·см,  $E_{\text{пр}} = 16.7$  кВ/мм.

Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования пресс-материалов (рис. 24, 25) показали, что материалы приобретают пространственную структуру при  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Этот процесс сопровождается слабым экзотермическим эффектом (рис. 25, а, а').

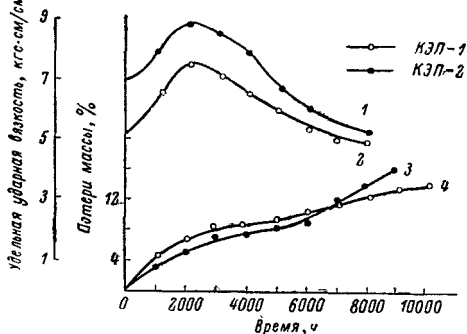


Рис. 21. Изменение удельной ударной вязкости (1, 2) и массы (3, 4) пресс-материалов КЭП в процессе термостабилизации при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

После прессования и термообработки (рис. 25, б, б') композиции имеют термостойкость 220—270° С (начало экзотических эффектов на кривых термообработанных материалов). Динамические потери веса

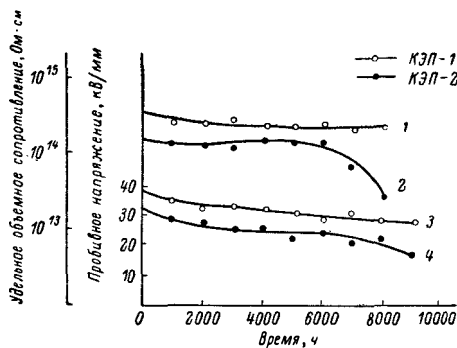


Рис. 22. Изменение удельного объемного сопротивления (1, 2) и пробивного напряжения (3, 4) пресс-материалов КЭП в процессе термостарения при температуре 200° С.

при 300° С составляют 2.2—2.9%. Основная доля потерь веса приходится на интервал температур 300—450° С. Сумма потерь веса к 600° С составляет 20—25%.

Для исследования летучих продуктов термической деструкции пресс-материала КЭП-1 был проведен масс-спектрометрический

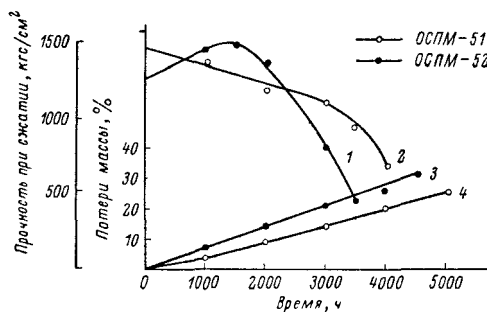


Рис. 23. Изменение предела прочности при сжатии (1, 2) и массы (3, 4) пресс-материалов OСПМ в процессе термостарения при температуре 250° С.

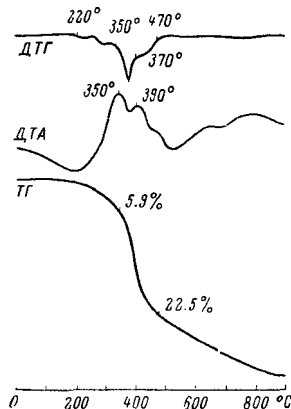


Рис. 24. Кривые комплексного термического анализа пресс-материала КЭП-1. Скорость подъема температуры 6° С/мин.

анализ (рис. 26). Анализ проводился на масс-спектрометре МХ-1303 при следующих условиях:

Ионизирующее напряжение, В	от 88 до 92
Диапазон регистрирующих масс, $m/e$	от 12 до 300
Температура термодеструкции образца, °С	300—400

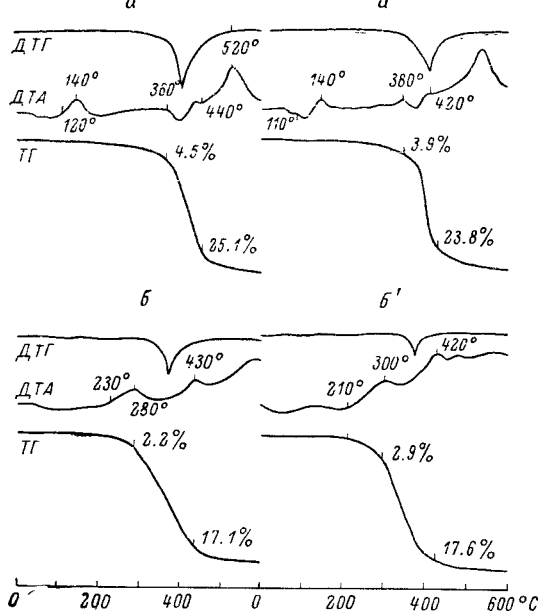


Рис. 25. Кривые комплексного термического анализа пресс-материалов ОСПМ-51 (а, б) и ОСПМ-52 (а', б').

Скорость подъема температуры 6° С/мин. а, а' — без предварительной термообработки; б, б' — после прессования при 150° С и термообработки при 250° С (5 ч).

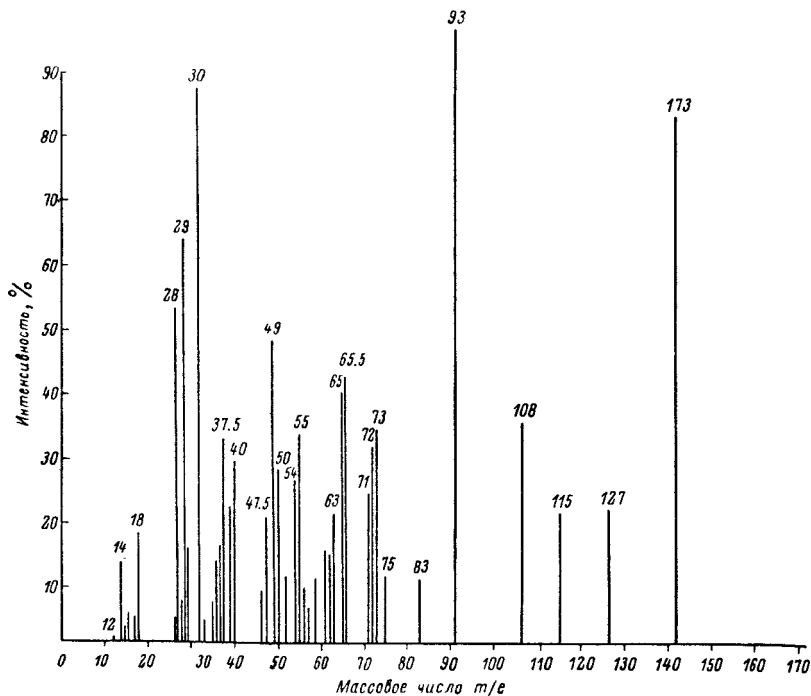


Рис. 26. Масс-спектрограммы летучих продуктов разложения пресс-материала КЭП-1.

Физико-механические и электрические свойства пресс-материалов, перерабатываемых при низком давлении

Показатели	ЭФП-61/64 [28]	ЭКП-200 [29]	КЭП-1.2 [190]	КФП-1 [194]	ОСПМ-51/52 [190]
Диапазон рабочих температур, °C	$-60 \div +155$	$-60 \div +200$	$-60 \div +200$	$-60 \div +250$	$-60 \div +250$
Срок службы при максимальной рабочей температуре	5000	1000	5000 $\div$ 10000	2000	3000 $\div$ 5000
Температура переработки, °C	$150 \pm 3$	$160 \pm 3$	$150 \pm 5$	$180 \pm 3$	$150 \pm 5$
Предел прочности при статическом изгибе, кгс/см <sup>2</sup>	700	500	$750 \div 770$	250	300 $\div$ 500
Удельная ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>	7—10	5	6—10	3	7—9
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$10^{14}$	$10^{14}$	$10^{14}$	$10^{14}$	$10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6$ Гц	0.03	0.03	$0.02-0.027$	—	$0.02-0.04$
Термодураустойчивость при циклическом воздействии температур от $-60^\circ\text{C}$ до $+T_{\text{max}}$ , циклы	5	5	10	5	15
Коэффициент линейного расширения $1/^\circ\text{C}$	$(2.5-3.2) \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	—	$(2.7-6.3) \cdot 10^{-5}$
Влагопоглощение через 1500 ч, %	0.58	0.5	$0.5-0.8$	0.15	3.3
Сохраняемость свойств, мес	1.5—3	2	3	2	6—10



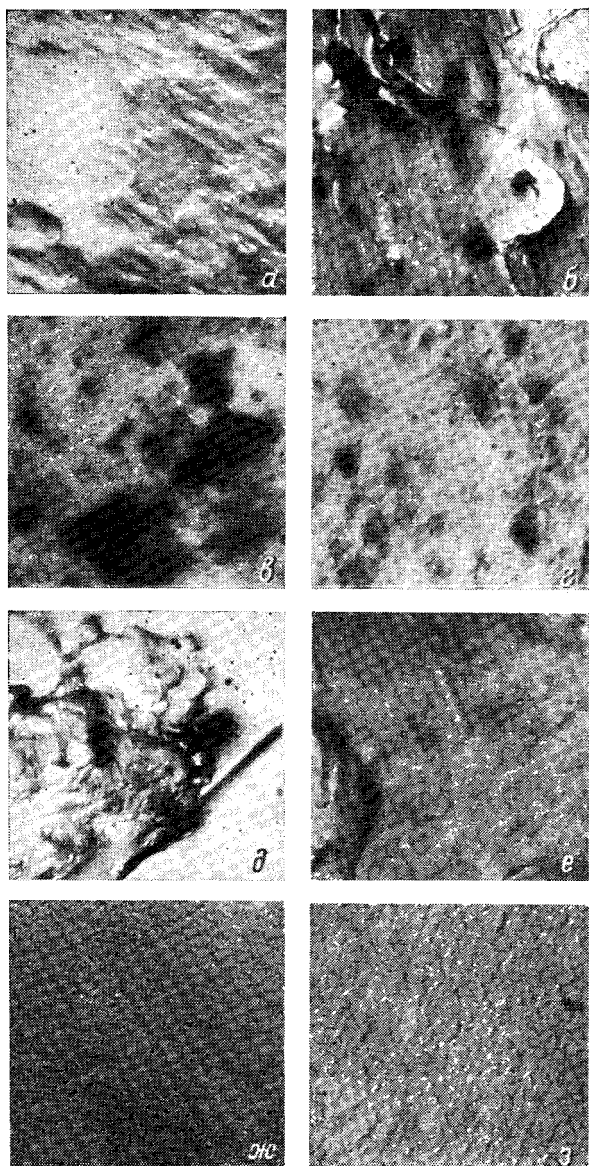


Рис. 27. Электронные микрофотографии изменения структуры пресс-материалов ОСИМ-51 (а—е), ОСИМ-52 (з—е) и порошка для напыления ЭПОС-1 (ж—а) при воздействии температуры 250° С.  $\times 7200$  (а—е) и  $\times 4500$  (ж, а).

Объяснение в тексте.



Согласно литературным данным [191, 192], при термическом распаде отвержденных эпоксидных смол образуются газообразные и жидкие продукты деструкции, а также неплавкий остаток. При этом в отвержденных ароматическими аминами эпоксидах на основе бисфенола основная цепь устойчивее, чем связи в шпивках. Главной реакцией термодеструкции является расщепление связей

$$\begin{array}{c} | \\ -C_{\text{алф}}-O-, \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ =N-C-, \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ -C-C-, \\ | \end{array} \begin{array}{c} | \\ \text{соседней с } =N-. \end{array}$$
 Преимущественное расщепление этих связей объясняется протеканием реакции дегидратации, катализируемой атомом азота.

На масс-спектре продуктов деструкции пресс-материала КЭП наблюдаются интенсивные пики, отвечающие следующим массовым числам: 173 (масса, образующаяся при разрыве связей  $=N-C$ ); 93 (фенол); 127, 115, 108 (производные фенола); 40, 30, 28 (пропил-, этил-, метил-радикалы соответственно, образующиеся при разрушении производных фенола) и т. д.

Электронно-микроскопические исследования (рис. 27) изменения структуры пресс-материалов ОСПМ при действии температуры  $250^\circ \text{C}$  показали, что пресс-материалы имеют глобулярную структуру с размером глобул до  $3000 \text{ \AA}$ . Для пресс-материала ОСПМ-52 наблюдается упрочнение структуры через 1550 ч, что проявляется в уменьшении микротрещин (рис. 27, б) и увеличении предела прочности при сжатии до  $1522 \text{ кгс/см}^2$ . Дальнейшее увеличение времени температурного воздействия ведет к увеличению микротрещин в пресс-материалах и снижению механических свойств до  $\sigma_{\text{сж}} = 663-433 \text{ кгс/см}^2$  (рис. 27, в, з).

Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе ЭМ-5 ( $20 \text{ \AA}$ ). Образцы для анализа препарировались методом целлюлодно-угольных реплик [193] как с поверхности образца, так и со скола.

В табл. 14 представлены физико-механические и электрические свойства пресс-материалов КЭП и ОСПМ в сравнении с отечественными аналогами. Анализ свойств исследуемых материалов показал, что по физико-механическим и электрическим свойствам разработанные пресс-материалы находятся на уровне отечественных аналогов, а по термостабильности и термоудароустойчивости значительно их превосходят.

## Порошковые материалы для напыления

В соответствии с выбранным направлением исследований в качестве полимерной основы при разработке порошков для напыления использован триглицидилизоцианурат, обеспечивающий термостабильность, влагостойкость и необходимые технологические свойства системы. Для полноты отверждения и увеличения эластичности покрытия применен метилтетрагидрофталевый ангид-

Таблица 15

**Изменение веса и электрических свойств порошков ЭПОС-1 и ЭПОС-2  
(спрессованных в диски) после воздействия солнечной радиации,  
морского тумана и тропической влажности**

Вид испытаний	Материал	Потери (–) или приросты (+) массы, %	Удельное объемное сопротивление, $10^{14}$ Ом · см		Пробивное напряжение, кВ/мм		Методика испытаний
			исходное	после испытаний	исходное	после испытаний	
Морской туман	ЭПОС-1	+1.2	3.3	3.1	25	25	Воздействие соляного тумана в течение 10 сут
	ЭПОС-2	+0.9	2.1	1.9	25	23	
Солнечная радиация	ЭПОС-1	–0.2	3.2	3.1	25	22	120-часовая выдержка при 55° С под ультрафиолетовой лампой
	ЭПОС-2	–0.3	2.5	2.2	25	24	
Тропическая влажность	ЭПОС-1	+3.8	8.2	2.1	37	28	Выдержка в течение 56 сут в атмосфере 96–98%-ной относительной влажности при 40° С
	ЭПОС-2	+2.3	4.2	1.5	35	31	

рид в сочетании с ангидридом себаценовой кислоты, а в качестве ускорителя отверждения использован 2,4,6-трис(диметиламино-метил)фенол. Термоудароустойчивость в диапазоне температур от  $-60$  до  $+300^{\circ}\text{C}$  и необходимые физико-механические свойства достигались использованием силикатных (хризотилловый асбест, мусковит) и органосиликатных (порошок ВНПМ-1) наполнителей. При этом учитывался опыт предыдущих исследований, где было показано, что высокотекучие порошковые композиции, способные образовывать тонкослойные покрытия, как правило, содержат 20–50 вес. ч. наполнителя на 100 вес. ч. органической основы.

Для защиты элементов электронной техники находит применение эпоксидированный органосиликатный порошок ЭПОС. Порошок наносится методами вихревого и электростатического напыления. Температура оплавления его составляет  $150^{\circ}\text{C}$ , время желатинизации 5–10 мин. При одноразовом нанесении материал позволяет получить пленку толщиной 150 мкм, а пространственно-ситая структура его образуется после 3-часовой термообработки при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ .

В табл. 15, 16 приведены результаты изменения свойств порошков для напыления от воздействия солнечной радиации, морского тумана, тропической влажности и термоциклирования. На рис. 28, 29 показано изменение массы и электрических свойств материалов ЭПОС-1 и ЭПОС-2 в процессе термостарения при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ .

**Изменение веса и электрических свойств материала ЭПОС-1  
после термоциклирования**

Форма образца	Температур- ный интер- вал, °С	Число циклов	Потери массы, %	Удельное объем- ное сопротивле- ние, $10^{11}$ Ом · см		Пробивное напряжение, кВ/мм	
				исходное	после испы- таний	исходное	после испы- таний
Диски диамет- ром 60 мм, тол- щиной 1.5 мм	$-60 \div +250$	5	0.6	} 4.5	2.5	32	25
		10	0.4		2.1	—	—
		15	0.2		3.5	32	29
	$-60 \div +300$	5	0.9	} 4.5	—	} 29	—
		10	1.2		1.9		27
		15	1.5		2.8		28
Пленка толщи- ной 50 мкм на стальных пла- стинах 60×60 мм	$-60 \div +250$	5	—	} 56	46	} 63	62
		10	—		28		65
		15	—		56		60
	$-60 \div +300$	5	—	} 48	35	} 63	59
		10	—		56		55
		15	—		64		49

**П р и м е ч а н и е.** Каждый цикл — выдержка образца по 30 мин при крайних значениях температуры.

Изменение удельного объемного сопротивления покрытий из материалов ЭПОС-1, УП-2155 и УП-280 в зависимости от температуры представлено на рис. 30, а водопоглощение покрытий из порошка ЭПОС-1 в сравнении с покрытиями на эпоксидном лаке Э-4100 и органосиликатном материале С-2Э — на рис. 31.

Результаты испытаний показывают, что порошок ЭПОС в процессе термостарения, воздействия влаги, морского тумана и солнечной радиации сохраняет высокие электрические свойства. Покрытия из порошка ЭПОС-1 при температуре 250° С имеют более высокое значение удельного объемного сопротивления ( $\rho_v = 2.5 \cdot 10^{11}$  Ом · см), чем материалы УП-2155 ( $\rho_v = 2.3 \cdot 10^{10}$  Ом · см при 200° С) и УП-280 ( $\rho_v = 5.6 \cdot 10^8$  Ом · см при 155° С). Кроме того, водопоглощение его за 10 сут составляет 0.42%, в то время как у эпоксидного лака Э-4100 и у органосиликатного материала С-2Э — 0.59 и 0.7% соответственно.

На рис. 32 и 33 приведены кривые комплексного термического анализа и изменение стекаемости порошка ЭПОС-1. Как показали исследования, материал сохраняет хорошую текучесть при комнатных условиях (более 6 мес). Согласно кривым ДТА, ДТГ и ТГ, основная доля потери веса полимеризованного материала приходится на интервал температур 300—400° С. Динамические потери веса при 250° С составляют 2.1, а при 300° С — 3%. Полное разложение материала происходит при температуре 470° С

(рис. 32), при которой теряется более половины веса (64%) образца.

Микроструктура полимеризованного материала ЭПОС-1 исследовалась электронно-микроскопическим методом при увеличении  $4500 \times 1.5$  на электронном микроскопе ЭМ-5. Образцы в виде

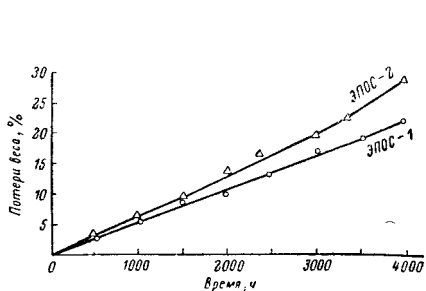
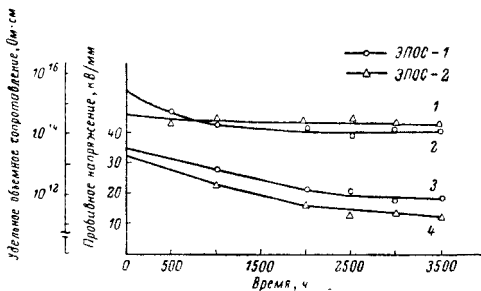


Рис. 28. Изменение массы порошков для напыления ЭПОС в процессе термостабилизации при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ .



29. Изменение удельного объемного сопротивления (1, 2) и пробивного напряжения (3, 4) порошков ЭПОС в процессе термостабилизации при температуре  $250^{\circ}\text{C}$ .

брусков ломались в среде жидкого азота при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ . На излом наносился 15%-ный водный раствор желатин в горячем состоянии. После высыхания (5–6 ч) желатиновые реплики помещались в вакуумную установку ЭВП-2 для нанесения на кон-

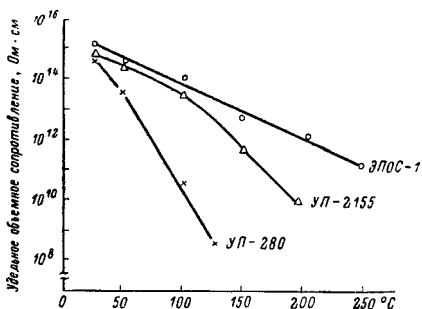


Рис. 30. Изменение удельного объемного сопротивления порошковых покрытий из материала УП-2155, УП-280 и ЭПОС-1 от температуры.

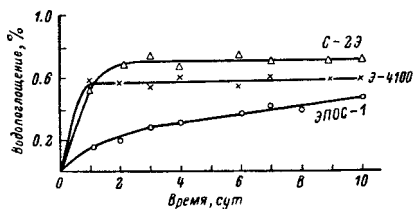


Рис. 31. Водопоглощение покрытий из эпоксидного лака Э-4100, ОСМ С-29 и порошка ЭПОС-1 при выдержке в дистиллированной воде.

тактную сторону желатиновой реплики угольной. Толщина реплики 200–300 Å, сила тока 30–50 А. Из результатов исследования следует, что микроструктура материала имеет однородный глобулярный мелкозернистый характер. С увеличением времени воздействия температуры  $250^{\circ}\text{C}$  (500 ч) глобулы укрупняются и проявляются направленные цепочки (рис. 27, з), что указывает

Физико-механические и электрические свойства порошков для напыления

Показатели	ПК-355 [195]	ПЭК-18 [85]	ЭП-49А [59, 196]	ПЭП-177 [64]	УП-280 [66]	УП-2155 [66]	ЭНОС-1 [197, 198]	X183/2229 [47]	X183/2236 [47]	Юкспапст [48]
Температура оплавления, °С	80	100	180	150	150	150	150	—	—	130
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$10^{16}$	$10^{15}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$	$10^{15}$
Электрическая прочность, кВ/мм	27	20	21	25	35	40	40	50	60	45
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6$ Гц	0.003	0.015	0.004	0.003	0.077	0.034	0.02	0.006	0.012	—
Водопоглощение, %	1.7	1.2	—	—	3.1	1.35	—	1.69	1.6	—
Эластичность по прибору ШП-1, мм	30	—	20—25	5—20	1—3	30	10	20	20	7*
Коэффициент линейного расширения, $1/^\circ\text{C}$	—	$1.0 \cdot 10^{-5}$	—	—	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
Термостойкость при циклическом воздействии температур от $-60$ до $+T_{\text{max}}$ , циклы	5	5	3	3	5	5	15	3**	3**	—
Диапазон рабочих температур, °С	$-60 \div +105$	$-60 \div +155$	$-60 \div +155$	$-60 \div +130$	$-60 \div +140$	$-60 \div +180$	$-60 \div +250$	$-60 \div +70$	$-60 \div +70$	$-60 \div +180$

\* Испыт вокруг оправки ДЛ № 53152.

\*\*  $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$ .

на возможное взаимодействие эпоксидного олигомера и силикатных наполнителей. Образование такой структуры способствует сохранению механической прочности материала при температуре 250° С. Об этом свидетельствуют результаты изменения удельной ударной вязкости материала ЭПОС-1 (в кгс·см/см<sup>2</sup>):

Время, ч

0	.....	10.6
250	.....	8.5
500	.....	7.4

В табл. 17 представлены физико-механические и электрические свойства порошка ЭПОС-1 в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами. Как видно из данных этой таблицы, по

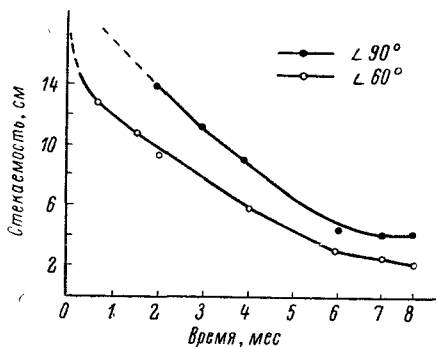
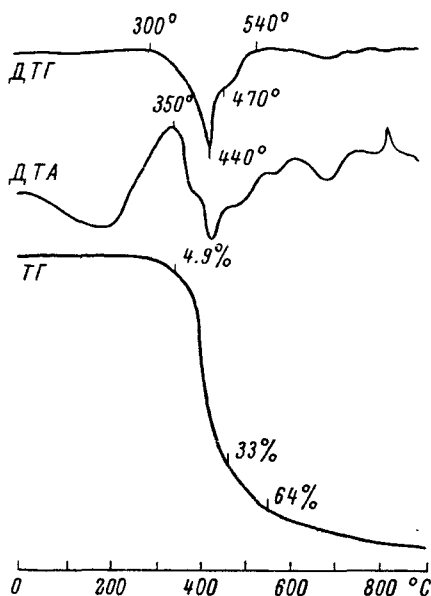


Рис. 32. Кривые комплексного термического анализа порошка для напыления ЭПОС-1.

Рис. 33. Изменение стекаемости порошка для напыления ЭПОС-1 в процессе хранения при температуре 20° С.

электрическим и физико-механическим свойствам порошок ЭПОС-1 находится на уровне отечественных и зарубежных материалов, а по термостойкости и термоудароустойчивости значительно их превышает.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ИЗДЕЛИЯХ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

## Герметизация элементов электронной техники пресс-материалами

Как уже отмечалось выше, существенными недостатками герметизации изделий электронной техники методом заливки компаундом являются: длительный режим полимеризации (12—18 ч), малая производительность труда и трудность механизации процесса заливки. Герметизация изделий опрессовочными составами (типа «премикс»), перерабатываемыми при низких давлениях ( $P_{уд} \leq 20$  кгс/см<sup>2</sup>), позволяет значительно повысить производительность труда, снизить расход материалов и уменьшить токсичность процесса.

Для герметизации постоянных проволочных резисторов С5-14/Т, С5-17Т, С5-14Т, С5-25Т, С5-417 и др. использован пресс-материал марки КЭП (рис. 34, 35). Опрессовка изделий проводилась на гидравлическом прессе (модель Д-2424) мощностью 25 т с обогреваемыми плитами в формах для литьевого и прямого пресования при  $P_{уд} = 15$  кгс/см<sup>2</sup> и температуре 150° С (рис. 36, 37). Время выдержки под давлением составляло 3 мин на 1 мм толщины слоя.

Для изделий с диаметром провода 20 мкм (без дополнительной защиты резистивного элемента) изменение номиналов составило от -0.75 до +0.66%. При дополнительной защите резистивного элемента герметиком У-2-28 изменение номиналов снизилось до -0.07 и +0.02%.

Герметизированные пресс-материалом КЭП изделия прошли испытания на соответствие требованиям технических условий. Отклонений от норм ТУ не наблюдалось.

Внедрение опрессовки в производство проволочных резисторов обеспечило получение экономического эффекта на операции герметизации в размере 75 тыс. руб. за счет сокращения технологического цикла и повышения качества изделий. Это позволило уменьшить (на 38 человек) число рабочих, занятых на операции герметизации, и повысить выход годных изделий (с 73 до 85%).

Была определена возможность применения метода опрессовки пресс-материалами марки КЭП многослойных резисторов с микропроводом в стеклянной изоляции. Исследования проводились на резисторах типа С5-28Т. Общий вид резистора представлен на рис. 38. В качестве резистивного элемента применялся микропровод марки МЛС60Н, имеющий следующие основные показатели:

Марка сплава . . . . .	60НГХ
Рекомендуемая изоляция . . . . .	пирекс
Диаметр жилы, мкм . . . . .	2—30

Диапазон рабочих температур, °С	—60—+155
Термический коэффициент сопротивления . . . . .	$\pm 5 \cdot 10^{-5}$
Погонное сопротивление, кОм/м	5—160
ТермоэДС . . . . .	3
Температурная чувствительность . . . . .	1.1—1.6

Для исследования влияния опрессовки на поведение микропровода были выбраны следующие номиналы резисторов: 0.5—33 Вт, 300 кОм; 1—160 Вт, 1000 кОм.

Т а б л и ц а 18

Моточные данные резисторов С5-28Т

Сопротивление, КОм	Длина моточного провода, м	Число витков		Высота намотки, мм	Число слоев
		на одной секции	общее		
Мощность 0.5 Вт					
33	6.6	212	424	0.09	3
160	32	1012	2040	0.36	12
300	60	1820	3640	0.6	19
Мощность 1 Вт					
160	32	1050	2100	0.18	6
300	60	1920	3840	0.3	10
1000	100	3280	6560	0.22	11

Моточные данные резисторов приведены в табл. 18.

Намотка микропровода производилась на полуавтомате ПНСМ-6А на каркас из пресс-материала АГ-4В. Выбор указанных номиналов объяснялся необходимостью выяснения влияния опрессовки на провод различного диаметра, т. е. для различных номиналов сопротивлений и для разных мощностей резисторов, так как в зависимости от мощности высота намотки для одного и того же номинала сопротивления различна, а от высоты намотки сильно зависят условия, в которых находятся нижние слои витков.

Действие опрессовки на микропровод прежде всего проявляется в относительном изменении величины сопротивления и в величине брака по обрыву цепи вследствие воздействия опрессовочной массы и температуры (150° С). Поэтому проводилась опрессовка как незащищенных узлов сопротивлений, так и защищенных демпфирующим покрытием. В качестве демпфера применялись эластичные герметики КЛВАБ-105 и вискит У-2-28. Как показали исследования, при опрессовке изделий без подслоя обрыв цепи имеет место для всех номиналов и составляет в среднем 20%. Относительные изменения величины сопротивления при этом достигают 0.5%. При опрессовке резисторов с демпфирующим



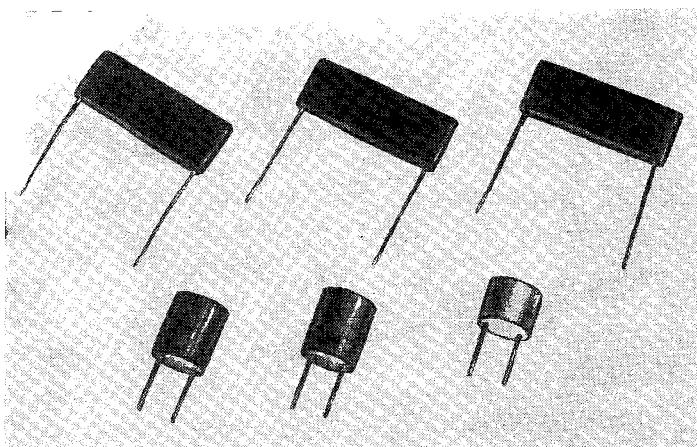


Рис. 34. Резисторы С5-14Т и С5-41Т, герметизированные пресс-материалом КЭП.

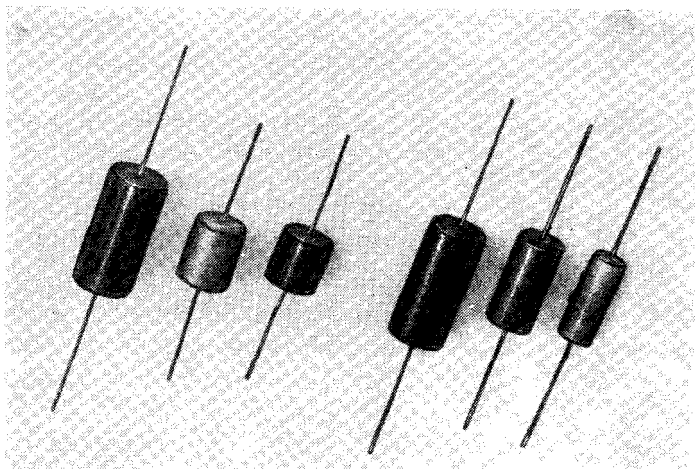


Рис. 35. Резисторы С5-17Т и С5-25Т, опрессованные пресс-материалом КЭП.



Рис. 36. Гидравлический пресс Д-2424.

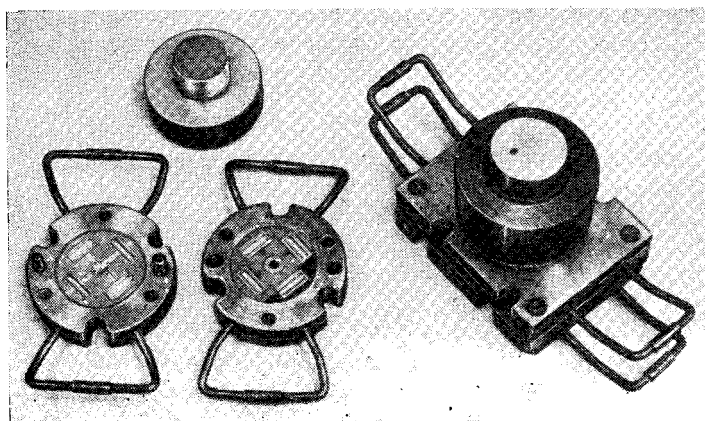


Рис. 37. Пресс-формы для литейного прессования.

покрытием случаев обрыва цепи не наблюдается, а относительное изменение сопротивления не превышает 0.1%.

Образцы изделий прошли испытания на воздействие вибраций с частотой от 5 до 3000 Гц с ускорением 20 g, многократных ударов с ускорением 35 g и числом ударов 10000, одиночных ударов с ускорением 150 g, холода ( $-60 \pm 2^\circ \text{C}$ , 1 ч), циклического воздействия температуры (5 циклов от  $-60$  до  $+125^\circ \text{C}$ ). При этом относительное изменение величины сопротивления не превышало  $\pm 0.5\%$ . При испытании на кратковременную влагуустойчивость (10 сут при 95—98%-ной относительной влажности и температуре  $40^\circ \text{C}$ ) и кратковременную теплоустойчивость (100 ч при температуре  $85^\circ \text{C}$  под номинальной нагрузкой) относительное изменение

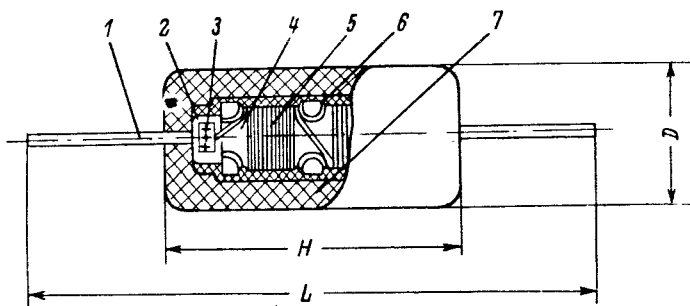


Рис. 38. Общий вид резистора С5-28Т.

сопротивления составляло  $\pm 1.0\%$ , сопротивление изоляции  $4.6 \times 10^{10}$  Ом. Электрическая прочность не менее 1000 В в нормальных условиях и 400 В при давлении 3 мм рт. ст.

Пресс-материалом КЭП-1 была проведена также герметизация узлов коллекторов диаметром 3 мм взамен заливки узлов эпоксидным компаундом ЭД-6-К-7. Материал хорошо обрабатывался механически и успешно прошел испытания на термические нагрузки (5 циклов от  $-60$  до  $+100^\circ \text{C}$ ), влагостойкость, стойкость к вибрационным нагрузкам. После испытаний свойства материала не изменились. Замена компаунда на пресс-материал марки КЭП обеспечивает в производстве коллекторов экономический эффект в размере 50 тыс. руб.

Для защиты диодной матрицы в полупроводниковых приборах были опробованы пресс-порошки КЭП-1 и КЭП-2 взамен пресс-материалов К-81-39С и ЭФП-60. Предварительно матрицы были защищены компаундом ЭКМ. После опрессовки и никелирования проводилось термоциклирование при температурах от  $-60$  до  $+125^\circ \text{C}$  и токовая тренировка под обратным напряжением при температуре  $85^\circ \text{C}$ . После термоциклирования и токовой тренировки замерялись статические параметры. Наибольшее количество годных приборов получено с опрессовкой премиксом КЭП-2,

После технологических испытаний приборы всех партий были испытаны на длительную влагостойкость в течение 40 сут (98%-ная относительная влажность при температуре 50° С).

Как видно из данных табл. 19, герметизация полупроводниковых приборов премиксами КЭП-1 и КЭП-2 обеспечивает более надежную защиту, чем герметизация материалами ЭФП-60 и К-81-39С.

## Применение порошковых напыляемых материалов

**Подбор режимов нанесения.** Эпоксидный органосиликатный порошок ЭПОС-1 был опробован для герметизации резисторов методом напыления.

Нанесение порошковых покрытий в электростатическом поле происходит в результате сообщения частицам порошка электрических зарядов, перемещения заряженных частиц под действием сил электрического поля к изделию, имеющему противоположный заряд, и оседания частиц на изделии. При этом можно выделить три стадии процесса:

- а) зарядка частиц порошка;
- б) перемещение заряженных частиц порошка по силовым линиям электрического поля;
- в) оседание порошка на изделии.

Напыленный слой порошка за счет сил электростатического притяжения может длительное время удерживаться на поверхности изделия (более 24 ч). Опыты, проведенные с порошком ЭПОС-1, показали, что высокое удельное сопротивление материала позволяет получать на изделии сплошной слой порошкового покрытия; при этом не обнаружено появления обратной короны, характеризующейся выбросами отдельных частиц материала и образованием мелких пор в слое порошка.

Таблица 19

Результаты испытаний полупроводниковых приборов на влагостойкость (выход в %)

Герметизирующий материал	Время, сут			
	10	20	30	40

### Приборы, годные по матрицам

КЭП-1	100	100	96.0	81.0
КЭП-2	100	98.5	91.0	75.0
ЭФП-60	94.2	97.0	83.6	73.6

### Приборы, годные по переходам

КЭП-1	99.3	99.9	98.0	91.8
КЭП-2	100	99.5	97.0	94.0
ЭФП-60	98.5	99.5	90.0	88.2

Так как ход технологического процесса напыления определяется электростатическими процессами зарядки частиц, в литературе [35] приводятся два механизма зарядки частиц: контактная электризация и электризация за счет ионной адсорбции.

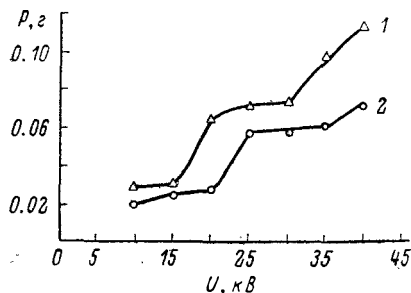


Рис. 39. Зависимость веса нанесенного материала от напряжения на электродах диаметром 12 мкм (1) и 6 мм (2).  
 $\tau = 10 \text{ с} = \text{const.}$

12 мкм. Electroды располагались поперек ванны так, что электрическое соединение производилось за пределами ванны и острые кромки крепежных деталей не могли вызвать появления коронного разряда в псевдооживленном слое материала. Были получены данные по зависимости веса напыленного материала от напряжения на электроде (рис. 39). Применение тонкого электрода оказалось более эффективным. Очевидно, это говорит в пользу зарядки частиц порошка за счет ионной адсорбции, так как в случае контактной электризации больший эффект должен был дать электрод диаметром 6 мм, имеющий большую поверхность.

На основании полученных данных в макете установки для нанесения полимерных покрытий было решено применить в качестве зарядного электрода решетки из нихромового провода диаметром 30 мкм.

Для исследования технологического процесса напыления порошка ЭПОС-1 в электростатическом поле был применен лабора-

торная ванна [35] приводятся два механизма зарядки частиц: контактная электризация и электризация за счет ионной адсорбции. Выяснение преобладающего механизма зарядки полимерных порошков при нанесении их в электростатическом поле необходимо для рационального выбора конструкции заряжающего электрода.

В ванну для нанесения покрытий устанавливались два типа электродов. Первый электрод представлял собой стержень диаметром 6 мм, а второй — проволочку диаметром

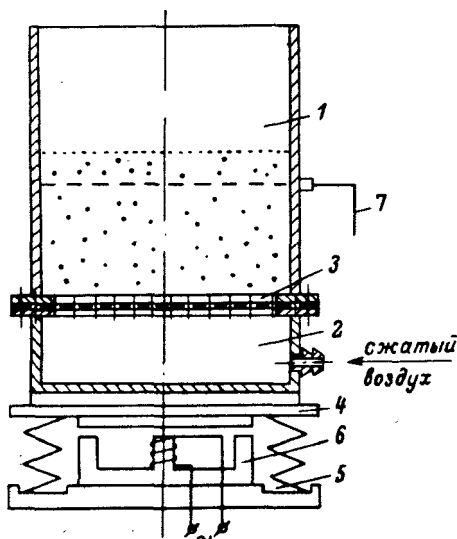


Рис. 40. Лабораторный макет узла нанесения.

Объяснение в тексте.



торный макет узла нанесения (рис. 40). Лабораторный макет узла представлял собой аппарат вибровихревого типа, состоящий из ванны 1, в которой размещался заряжающий электрод, и воздушной камеры 2. Пористая перегородка 3 была выполнена из микропористого фильтра сепаратора ДК-7. Ванна в сборе с воздушной камерой монтировалась на металлическом основании 4, которое было установлено на пружинах 5 и могло получать колебания от электромагнитного вибратора 6. Для удаления излишков порошка над ванной размещался вытяжной зонтик, соединенный с пылесосом. Для облегчения наблюдения за процессом ожижения порошка в макете имелся специальный фонарь. Контроль давления воздуха в воздушной камере производился по манометру, а амплитуда вибрации регулировалась с помощью ЛАТРа. С источником высокого напряжения узел соединялся специальным кабелем через высоковольтный ввод 7.

Так как лабораторный макет узла нанесения предназначался для экспериментальных работ, то размеры ванны были небольшими (диаметр 85 мм, высота 140 мм) (рис. 41).

При нанесении материала изделие укладывалось в касету или закреплялось в держателе, после чего помещалось в рабочую зону. Оплавление слоя порошка, нанесенного на изделие, производилось в макете терморadiационной печи с кварцево-галогенной лампой КГ220-100а-3.

При отработке процесса нанесения порошкового слоя в электростатическом поле выяснилось влияние на процесс таких фак-

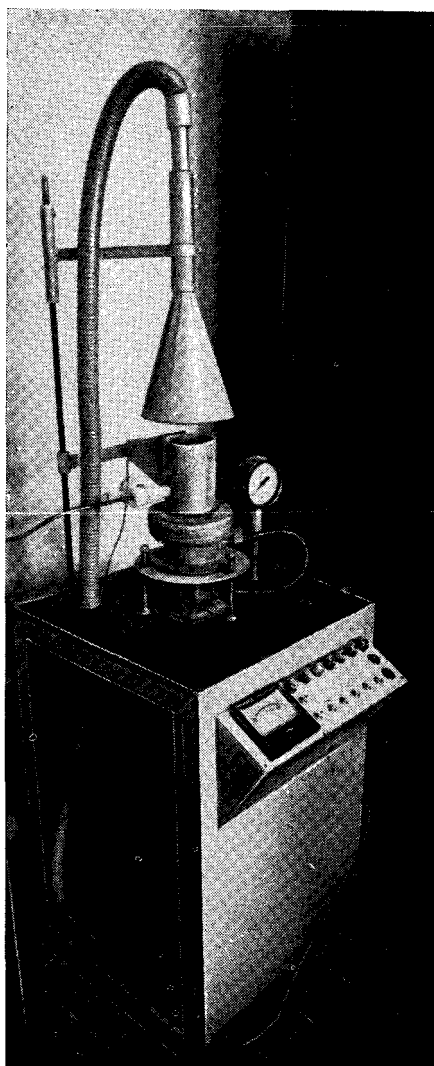


Рис. 41. Внешний вид лабораторного макета.

торов, как время нанесения порошка и напряжение на зарядном электроде (рис. 42, 43).

Ввиду того что при защите проволочных резисторов материал наносится на поверхность, состоящую из керамики и металла, а в некоторых случаях и демпферного слоя, в процессе отработки технологии нанесения был выбран вариант двухслойного покрытия. Наличие «грунтовочного» подслоя обеспечивает хорошую адгезию основного слоя, в том числе и при напылении изделий на демпферный слой (рис. 44).

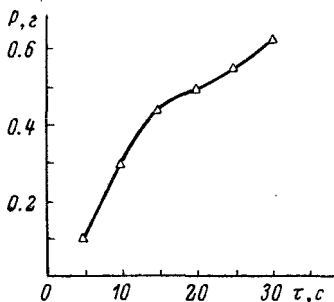


Рис. 42. Зависимость веса нанесенного материала от времени при  $V = \text{const}$ .

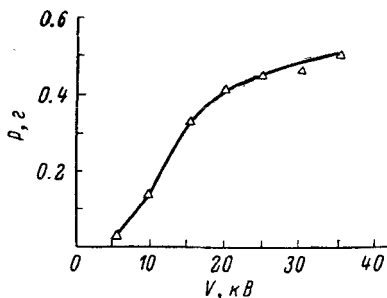


Рис. 43. Зависимость веса нанесенного материала от напряжения при  $\tau = \text{const}$ .

При двухслойном нанесении покрытий режим напылением имел следующие параметры:

Напряжение, кВ	30
Время нанесения первого слоя, с	3
» » второго » , с	5
Давление воздуха, ат	0.1
Высота слоя порошка, мм	45—50
Напряжение на вибраторе, В	110

Описанный лабораторный макет предназначался для работ с малыми количествами материала. Для механизированного макета установки был разработан макет узла нанесения. Устройство узла аналогично описанному ранее, однако ванна имеет прямоугольную форму.

Герметизация изделий типа С5-5 и С5-37 на механизированном макете осуществлялась по следующему режиму:

Напряжение, кВ	35
Время нанесения (при скорости транспорта 300 мм/мин), с	36
Давление воздуха (в ат) при нанесении:	
первого слоя	0.12
второго »	0.16
Время оплавления, мин	5
Температура в зоне оплавления, °С	150
Высота слоя порошка, мм	80

При работе на механизированном макете установки легко регулируется толщина слоя порошка за счет изменения подачи ожигающего газа.

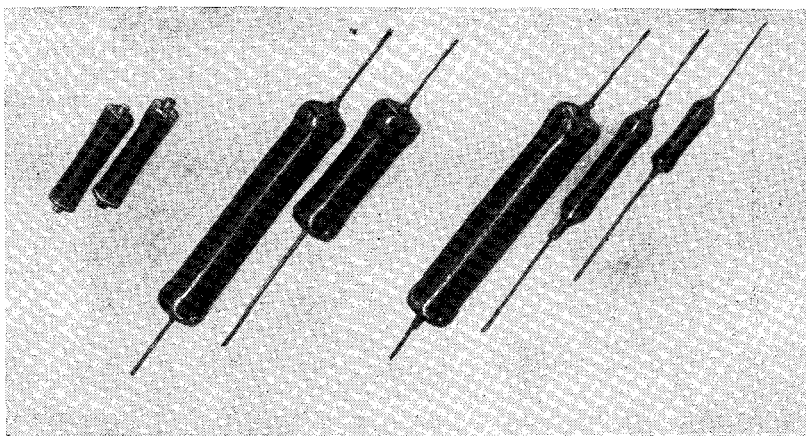


Рис. 44. Постоянные проволочные резисторы С5-5Т, С5-37Т и С5-52Т, герметизированные органосиликатным порошком марки ЭПОС-1.

Описанные макеты узлов нанесения порошковых покрытий требуют для работы применения сжатого воздуха или другого ожигающего газа. Для упрощения конструкции узла напыления, снижения энергетических затрат и стабилизации процесса был использован макет аппарата, который при работе не требует ожигающего газа (рис. 45).

Аппарат состоит из резервуара 1, дном которого является вибрирующая в горизонтальной плоскости перегородка 2, выполненная в виде рамки с металлической сеткой. Перегородке сообщаются колебания от электромагнитного вибратора 3, амплитуда колебаний которого регулируется с помощью ЛАТРа. Зарядное устройство 4 находится между перегородкой и изделием 6. Под изделием расположен сборник 5.

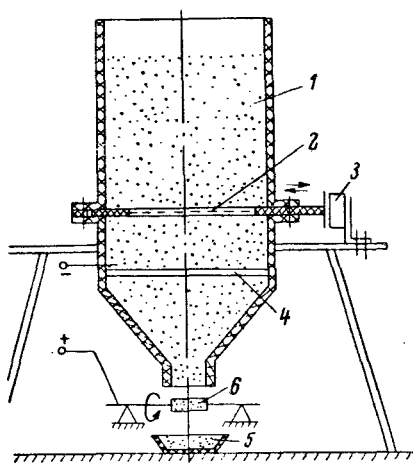


Рис. 45. Устройство для нанесения полимерных покрытий.

Объяснение в тексте.

Порошок загружают в резервуар 1. Просеиваясь через вибрирующую перегородку 2, порошок поступает на зарядное устрой-



ство 4, где он и заряжается. Под действием электрических сил порошок оседает на изделия 6 и излишки его опускаются в сборник 5, что позволяет использовать порошок вновь.

По мере расхода порошка для стабилизации процесса напыления увеличивают амплитуду колебаний перегородки при помощи электромагнитного вибратора. При таком методе нанесения толщина оплавленного покрытия находится в пределах 40—50 мкм при напряжении на зарядном устройстве 30 кВ и на вибраторе 180 В.

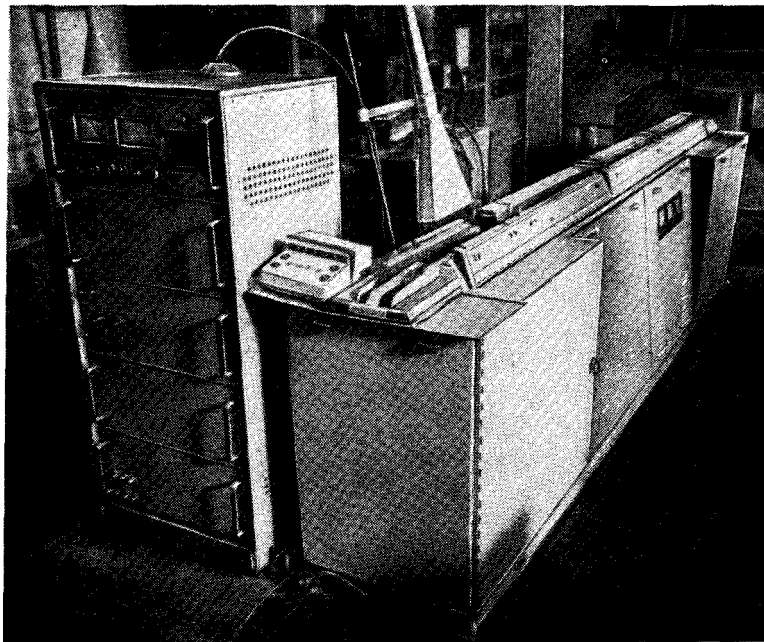


Рис. 46. Механизированный макет установки по нанесению полимерных порошковых материалов.

**Описание механизированного макета установки.** Макет установки состоит из трех основных частей (рис. 46): узла нанесения порошка, источника высокого напряжения и оплавляющего устройства.

В макете использован привод с электродвигателем постоянного тока, что позволяет изменять скорость транспортера, а следовательно, и время напыления. Узел напыления установки дает возможность использовать как вихревой (с выключенным вибратором), так и вибровихревой (вибратор включен) методы псевдооживления. Устройство оплавления представляет собой терморadiационную печь с кварцево-галогенными лампами К40220-2000. Благодаря высоким энергетическим показателям и малой инер-

ционности этих ламп устройство для полимеризации имеет значительный диапазон по температуре, и температура быстро повышается до максимальной.

Особое значение имеет источник высокого напряжения, так как от него зависит работоспособность установки и безопасность работы на ней. Было опробовано три типа источников высокого напряжения: ЭРГ-150, источники на базе АИИ-70 и АФ-3. Применение генератора ЭРГ-150 нецелесообразно, так как он является установкой относительно сложной в эксплуатации, имеет большие габариты, вес и в работе не полностью реализуются его технические данные. Источник на базе АИИ-70 после замены кенотрона селеновыми выпрямителями успешно может быть применен для нанесения покрытий в лабораторных условиях, однако работа с ним требует особой предосторожности, так как ток этой установки довольно велик (до 5 мА). Наиболее целесообразным является применение источника АФ-3, который имеет ступенчатую регулировку напряжения от 5 до 50 кВ, малые габариты и вес. Малый ток короткого замыкания (400 мА) при использовании генератора АФ-3 делает работу на механизированной установке безопасной, а широкий диапазон регулировки напряжения расширяет ее возможности.

#### Технические данные установки

Производительность . . . . .	500—1000 шт./ч
Время нанесения порошка . . . . .	30 с
» оплавления » . . . . .	5 мин
Температура в зоне оплавления . . . . .	от 20 до 200° С
Привод . . . . .	электромеханический регулируемый

#### Электродвигатель СЛ563:

мощность . . . . .	110 Вт
напряжение . . . . .	100 в
число оборотов . . . . .	3800 об./мин

#### Нагревательные элементы лампы — КЧ220—2000:

мощность . . . . .	2 кВт
напряжение . . . . .	220 В

Расход воздуха . . . . .	600 л/ч
Расход воздуха вентиляционной системой . . . . .	2000 м³/ч
Напряжение высоковольтного генератора . . . . .	от 5 до 50 кВ
» питающей сети . . . . .	220/380 В
Максимальная потребляемая мощность . . . . .	6.5 кВт

#### Габариты установки:

длина . . . . .	3800 мм
ширина . . . . .	800 »
высота . . . . .	890 »

Вес макета . . . . .	540 кг
----------------------	--------

**Принцип работы механизированной установки для напыления.** Нанесение порошка ЭПОС-1 происходит в узле нанесения (рис. 47), который состоит из ванны 1, насадки 2, воздушной камеры 3, пористой перегородки 4 и электромагнитного вибратора 5, смонти-

рованных на поворотном столе 6. Внутри ванны размещен электрод 7, на который через высоковольтный ввод 8 подается высокое напряжение. Электрод закрепляется в пазах ползунов 9 и может перемещаться по направляющим 10.

Пористая перегородка выполнена из нескольких слоев микропористого фильтра с диаметром пор порядка 50 мкм. Полимерный порошок загружается в ванну 1. Сжатый воздух подается в воздушную камеру 3 и проходит через пористую перегородку 4 в ванну. Порошок приводится в псевдооживленное состояние за счет давления сжатого воздуха, которое контролируется по манометру, и подачи напряжения на электромагнитный вибратор 5.

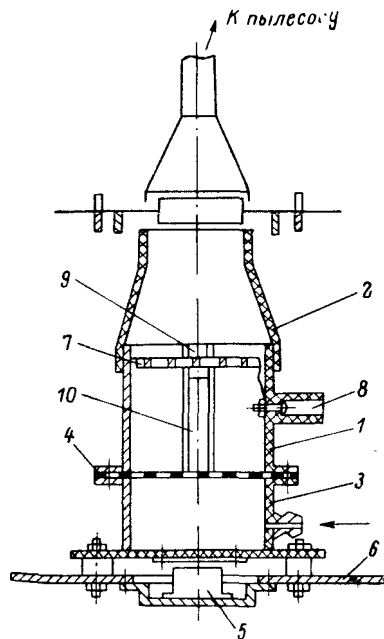


Рис. 47. Узел нанесения порошка механизированной установки.

(Объяснение в тексте.

Находясь в псевдооживленном состоянии, частицы порошка заряжаются электродом 7, который соединен с отрицательным полюсом источника высокого напряжения. Отрицательно заряженные частицы порошка под действием сил электростатического поля оседают на изделии, имеющем противоположный заряд, и удерживаются на его поверхности.

Установленный на транспортере резистор поступает в зону оплавления, где происходит оплавление порошка и образование покрытия. Между зоной нанесения и зоной оплавления находится узел защиты выводов (рис. 48). Узел состоит из сопел 1, планок 2 и

стоек 3. Сжатый воздух, истекая из сопел, очищает поверхность выводов от осевшего на них порошка. Образующаяся воздушно-порошковая смесь поступает в вытяжную вентиляцию.

Загрязненный воздух из зоны напыления отсасывается с помощью пылесоса и в дальнейшем используется для напыления. Управление транспортером и узлом нанесения осуществляется с пульта управления с помощью кнопочных станций и тумблеров. Регулировка температуры устройства оплавления производится с помощью ЛАТРов. Температура в 3 зонах устройства оплавления контролируется с помощью термопар по микроамперметрам. Герметизация резисторов с аксиальными выводами типа С5-37, С5-5 и др. осуществляется на макете установки, описанной выше, при прохождении изделий через зону нанесения порошка ЭПОС-1 и зону его оплавления.

Схема технологического процесса нанесения порошка следующая:

- а) обезжиривание изделий в ванне с трихлорэтиленом,
- б) нанесение и оплавление первого слоя материала,
- в) нанесение и оплавление второго слоя материала,
- г) полимеризация покрытия.

При нанесении двухслойного покрытия производительность макета достигала 500 шт/ч, а время прохождения всей рабочей зоны одним изделием составляло 7—8 мин. При этом покрытие оплавлялось при температуре  $150 \pm 10^\circ \text{C}$  во время прохождения изде-

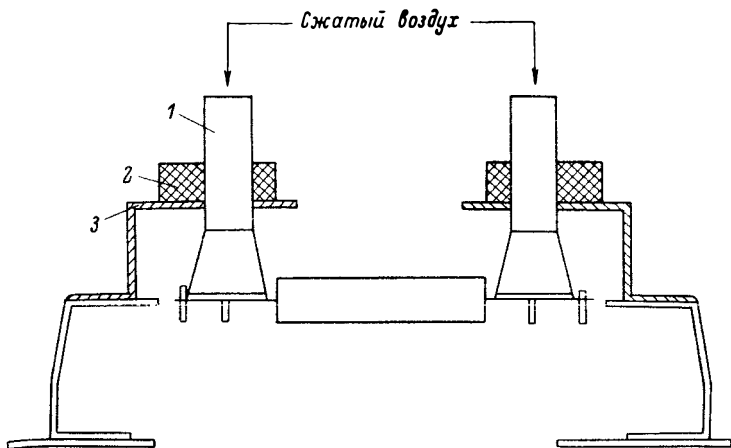


Рис. 48. Узел защиты выводов.

Объяснение в тексте.

лия через терморadiационную печь. Время желатинизации покрытия составляло 5—10 мин. Последующая полимеризация производилась в термощафах при температуре  $250^\circ \text{C}$  в течение 3 ч. Толщина пленки при однократном нанесении составляла 150—200 мкм.

Так как в процессе покрытия резисторы несколько раз подвергаются воздействию температур (при оплавлении и полимеризации), производились замеры изменения сопротивления по окончании термообработки.

У резисторов С5-5 с диаметром резистивного элемента 12 мкм без защитного подслоя максимальные отклонения составляли  $\pm 0.49\%$ , а с использованием эластичного подслоя (герметик У-2-28) отклонения снизились до  $\pm 0.1\%$ .

Резисторы, герметизированные порошком ЭПОС-1, выдержали с положительными результатами:

— вибрационные нагрузки (частота 5—2000 Гц, ускорение 12 g); многократные удары (100000 ударов, ускорение 35 g); линейные нагрузки (ускорение 50 g);

— циклическое воздействие смен температур ( $-60 \div +155^{\circ}\text{C}$ ; 5 циклов); испытание на холодоустойчивость ( $-60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; 1 ч);

— атмосферное давление до 3 атм (напряжение 400 В, частота 50 Гц);

— длительное воздействие 96—98%-ной относительной влажности при температуре  $40^{\circ}\text{C}$  (56 сут); воздействие соляного тумана (7 сут);

— испытание на долговечность (5000 ч при температуре  $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$  под номинальной нагрузкой);

— испытание на устойчивость к плесневому грибку.

Обработка технологического процесса напыления с использованием механизированного макетного образца установки для нанесения полимерных порошков в электростатическом поле позволила предварительно оценить эффективность применения новой технологии применительно к резисторам типа С5-5:

а) отпадают трудоемкие операции сборки изделий, которые заменяются операцией нанесения порошкового покрытия, при этом годовая экономия за счет повышения производительности труда составит около 90 тыс. руб.;

б) исключается применение металлических кожухов и керамических шайб, что дает годовую экономию по материалам порядка 75 тыс. руб. Общая годовая экономия по резисторам С5-5 составляет 150 тыс. руб.

Органосиликатный порошок марок ЭПОС-1 и ЭПОС-2 был также испытан на резисторах С5-37. Технологическая схема нанесения порошка аналогична используемой для изделий С5-5.

Резисторы С5-37, герметизированные порошком ЭПОС, успешно выдержали следующие испытания:

— вибрационные нагрузки (частота 3—5000 Гц, ускорение 18 g) в течение 14 ч; многократные удары (150—100000 ударов, ускорение 35 g);

— испытание на холодоустойчивость ( $-60^{\circ}\text{C}$ , 1 ч); циклическое воздействие смен температур ( $-60 \div +250^{\circ}\text{C}$ , 5 циклов); тепловое воздействие (1000 ч при  $230-250^{\circ}\text{C}$ );

— длительное воздействие 95—96%-ной относительной влажности при температуре  $40^{\circ}\text{C}$ ;

— атмосферное давление 5 мм рт. ст. (напряжение 200 В, частота 50 Гц).

Внедрение порошка для напыления марки ЭПОС в производство резисторов С5-37 повышает производительность единицы оборудования в 10 раз, снижает затраты по основной и дополнительной заработной плате на 128 тыс. руб. Экономический эффект от внедрения составляет 200 тыс. руб., срок окупаемости 1.3 года.

## Герметизация изделий оплавленными таблетками

Органосиликатный порошок марки ЭПОС был опробован как таблетлируемый компаунд для герметизации авиационных свечей. Технология герметизации опытных свечей включала следующие операции:

- а) добавление в порошок ЭПОС талькового герметика в соотношении 1 : 4;
- б) холодное прессование таблеток при давлении 300 кгс;
- в) установка таблетки в свечу и ее оплавление при температуре 170° С в течение 4 мин.;
- г) дополнительное уплотнение герметика в нагретом состоянии с помощью приспособления, сохраняющего приложенное усилие при стабилизации положения таблетки;
- д) полимеризация таблетки — 1 ч при 200° С.

Свечи, герметизированные указанным способом, выдержали испытания на герметичность — 150 термоциклов. Каждый термоцикл состоял из нагрева до 250° С, выдержки при 250° С в течение 30 мин и охлаждения до комнатной температуры. Проверка герметичности осуществлялась давлением воздуха 40 атм.

Взамен заливки компаундом на основе смолы ЭД-18 было проведено опробование герметизации многослойных резисторов ПТМН методом таблетирования. Из порошка ЭПОС-1 прямым прессованием при  $P_{уд} = 50$  кгс/см<sup>2</sup> приготавливались таблетки диаметром 5 мм. Таблетки надевались на предварительно разогретую до 130° С торцовую часть изделия сначала с одной стороны. Таблетка оплавлялась и желатинизировалась при этой температуре в течение 5 мин. На другую торцовую часть резистора также надевалась таблетка, и операция оплавления повторялась. Далее у изделий защищались торцы и проводилось обезжиривание их спиртом с последующим покрытием грунтом ЭП-09 и двумя слоями эмали ЭП-274Т (вязкость эмали 20—25 с по вискозиметру ВЗ-4).

Замер изменений номинала на технологических операциях показал, что у изделий ПТМН-1 с диаметром провода 20 мкм процент изменений незначителен и составляет от —0.08 до +0.2%. Герметизированные методом таблетирования резисторы подвергались следующим испытаниям:

— вибрация и обнаружение резонансных частот в диапазоне от 5 до 2500 Гц с ускорением 12 g; многократные удары с ускорением не более 35 g с числом ударов до 10 000; одиночные удары и линейные нагрузки с ускорением не более 150 g;

— пятикратное циклическое воздействие смен температур (—60 ÷ +125° С);

— воздействие атмосферного давления до 5 мм рт. ст. при напряжении постоянного тока до 400 В;

— воздействие соляного тумана и длительное (56 сут) воздействие 95—98 %-ной относительной влажности при температуре 40° С;

— испытание на безотказность и надежность (1000 ч).

Положительные результаты предварительных испытаний показали, что для герметизации резисторов ПТМН могут быть применены таблетки из порошка ЭПОС-1.

## Глава 7

### ВЫСОКОНАГРЕВОСТОЙКИЕ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Последние десятилетия ознаменовались бурным развитием химии высокотемпературных материалов. Из большого числа работ в этой области можно выделить несколько основных направлений создания нагревостойких изоляционных материалов:

а) синтез органических полимеров, обладающих циклолинейной или сетчатой структурой с повышенной энергией связи по основной цепи;

б) синтез неорганических полимеров;

в) синтез кремнийорганических и других элементоорганических полимеров;

г) разработка новых видов керамики и силикатных материалов;

д) разработка композиционных материалов.

Естественно, провести резкую границу между упомянутыми направлениями иногда бывает трудно. Для радиоэлектроники нередко используют комбинированную изоляцию, состоящую из материалов различной природы. Среди органических теплоустойчивых электроизоляционных материалов следует прежде всего назвать фторопласты [199, 200]. Некоторые фторопластовые материалы наносятся на поверхности методами лакокрасочной технологии из суспензии фторопластового порошка в воде или органическом растворителе с последующим обжигом при температурах 200—380° С.

Для получения плотного защитного слоя требуется осуществлять многократное нанесение и обжиг фторопласта. Из многочисленного класса фторосодержащих полимеров наибольшей теплоустойчивостью и лучшими электроизоляционными свойствами обладает фторопласт-4 [201].

Достаточно привести следующие его характеристики:

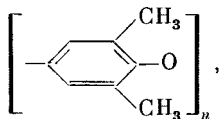
Удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	$10^{17}$ — $10^{20}$
Диэлектрическая проницаемость при частоте 60— $10^{10}$ Гц . . . . .	1.9—2.2
Тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .	0.0002
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	25—27

Фторопласт-4 применяют в особо ответственных узлах конструкций, где резко меняется температура, а также требуется высокая химическая стойкость.

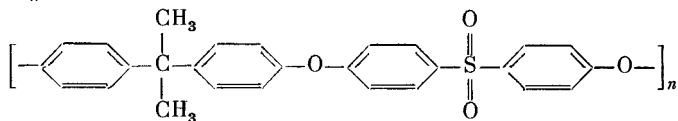


К существенным недостаткам фторопластовых материалов следует отнести их малую адгезию к металлическим, керамическим и другим поверхностям и хладотекучесть.

В настоящее время в ряде стран мира выпускаются термостойкие органические полимеры с ароматическими и гетероциклическими звеньями в основной цепи. Эти полимеры имеют линейную или пространственную структуру. Они представляют интерес с точки зрения высокотемпературной изоляции. Представителями таких полимеров являются полифениленоксид

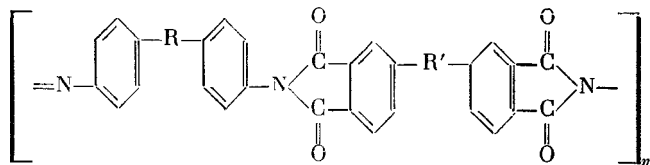


полисульфон

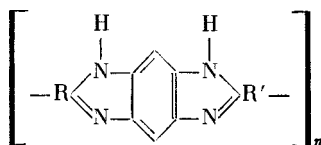


и другие аналогичные структуры.

В США широкое распространение получили полиимиды



и полибензимидазолы



для изоляции проводов, создания слоистых пластиков и т. д. Такие полимеры неплавки, нерастворимы, обладают высокой для органических полимеров термостабильностью.

Указанные полимеры, по данным дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, обладают термостойкостью и стойкостью к окислению в воздушной среде до температур, не превышающих 300—350° С. Однако они трудно перерабатываются в изделия. Полимеры этого типа удовлетворительно работают при указанных температурах только в инертной атмосфере и вакууме.

Потери в массе полиимидных пленок при 200—250° С очень малы. Заметное уменьшение массы начинается только при 300° С (10—12% за 30 сут). Пленки из полиимидов сохраняют эластич-

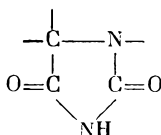


ность после прогрева при 300° С в течение 20—25 сут. Нагревостойкость полиимидов 240° С при сроке службы 30 000 ч. Теплоустойкость полиимидных пресс-материалов, работающих на воздухе, 260° С, а в инертной среде 316° С.

Полиимиды рекомендуются для изоляции эмаль-проводов с рабочей температурой до 220° С.

К органическим высокомолекулярным соединениям, стойким к окислительной среде, можно также отнести полибензтиазолы, полибензоксазолы, полихиносаины. Эти полимеры устойчивы на воздухе до 500° С кратковременно. Имеется мало сведений о механических и электроизоляционных свойствах трех последних соединений, но можно предположить, что они в недалеком будущем будут весьма перспективными высокотемпературными диэлектриками. Из диэлектриков на органической основе заслуживают внимания смолы дорил, разработанные в США, которые отличаются высокой механической и электрической прочностью.

В ФРГ разработаны эмаль-лаки на основе полигидантоинов — новых высокомолекулярных соединений, содержащих в структуре макромолекулы гидантоиновые гетероциклы



Полигидантоиновая изоляция по стойкости к действию весьма высоких температур превосходит полиэфиримидную и полиамидимидную изоляцию и только в области тока 60—66 А/мм<sup>2</sup> уступает полиимидной изоляции. Нагревостойкость такой изоляции составляет 210° С.

Неорганические полимеры привлекают внимание многих исследователей при создании материалов, обладающих высокими техническими свойствами. Характерная особенность неорганических полимеров — высокая термостойкость.

Из неорганических полимеров в первую очередь следует назвать широко распространенные природные соединения: слюды, асбесты и другие слоистые и волокнистые минералы. Их доступность и сравнительно высокие изоляционные характеристики объясняют применение указанных полимеров как в качестве наполнителей для композиционных материалов, так и в качестве индивидуальных диэлектриков [162, 163, 164].

Из синтетических неорганических полимеров, обладающих высокой (до 500° С) нагревостойкостью, следует отметить полиалюмоксан, полифосфороксан и полтитаноксан [202]. Эти полимеры имеют хорошие изоляционные свойства, но к их недостаткам следует отнести высокую хрупкость и малую гидрофобность.

Синтетические слюды и асбесты обладают очень высокими изоляционными свойствами, стойкостью к термоударам и жаростой-

костью. Они находят применение в качестве наполнителей для получения высокотемпературных материалов.

Широко используются фосфатные соединения и в первую очередь в качестве огнеупорной связки [203]. Алюмо- и железосфатные полимеры широко применяются в виде покрытий, заливочных компаундов и клеев [204—206]. Фосфатные полимеры применяются в сочетании со слюдой, электрокорундом, кварцем и др. Изоляционные свойства фосфатных полимеров и материалов на их основе достаточно высокие. Они обеспечивают работоспособность изделий до температуры 900° С. Недостатком фосфатных полимеров и композиций на их основе являются хрупкость и малая гидрофобность.

Следует также отметить материалы на основе карбидов, нитридов и боридов различных элементов [207—209]. Они обладают высокой нагревостойкостью, большой механической твердостью и высокими электроизоляционными свойствами. Покрытия из таких материалов наносятся газо-пламенным или плазменным напылением, электрофорезом, лакокрасочными методами из суспензии в воде или органических растворителях. Такие покрытия для формирования (получения более плотной структуры) требуют обжига при высоких температурах. К недостаткам указанных покрытий следует отнести пористость, малую эластичность и резкую зависимость их изоляционных свойств от влажности окружающей среды.

Следует также упомянуть большую группу неорганических полимеров — стеклообразных полисиликатов. К ним относятся стеклоэмалевые покрытия, предназначенные для целей электрической изоляции [210—212]. Стеклоэмалевые материалы наносятся на защищаемые поверхности из расплава или оплавлением. Для закрепления они требуют температур, превышающих на 150—300° С рабочие температуры изделий. Присутствие в составе стекол щелочных добавок резко снижает изоляционные характеристики, особенно при повышенных температурах.

Имеются стеклообразные связующие, не содержащие щелочных металлов в своем составе, но и у этих материалов изоляционные свойства сравнительно низкие. Они также сохраняют недостатки технологического и эксплуатационного характера (высокая температура закрепления, хрупкость, малая стойкость к температурам).

Успехи в области синтеза полимеров позволили получить высокомолекулярные соединения, которые сочетают свойства органических полимеров (эластичность, гидрофобность) с такими ценными качествами неорганических веществ, как нагревостойкость и твердость. Такими соединениями явились элементоорганические полимеры, имеющие в своем составе звенья с различной природой связи.

Наиболее изучены и широко известны кремнийорганические полимеры. Они впервые были получены и охарактеризованы в 30-х годах XX в. Следует отметить, что энергия связей звеньев,

входящих в цепи кремнийорганических полимеров, очень высоки. Теоретический расчет показывает, что одна из разновидностей таких полимеров — полиорганосилоксаны — разлагаются с заметной скоростью только при температурах 500—550° С [213]. Деструкция полиорганосилоксанов связана с большими трудностями вследствие того, что на месте разрыва связи кремний—углерод ( $\equiv\text{Si}-\text{C}$ ) возникают наиболее прочные силоксановые связи ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), образующие дополнительные сшивки внутри полимера, а также тем, что конечными продуктами термоокисления полиорганосилоксанов являются твердые, термически устойчивые полимерные соединения типа  $(\text{SiO}_2)_x$  [214].

Интересно отметить, что полиорганосилоксаны имеют высокие изоляционные свойства в условиях повышенной влажности, при ультрафиолетовом и радиационном облучении. Полиорганосилоксаны остаются хорошими диэлектриками и при длительном воздействии сравнительно высоких температур [215].

Известно, что сопротивление таких полимеров старению в основном зависит от прочности связей в главных цепях молекул полиорганосилоксана. Как уже нами упоминалось выше, полиорганосилоксаны содержат силоксановые связи ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Силоксановая связь является одной из наиболее прочных химических связей (89.3 ккал/моль), уступая по величине энергии разрыва лишь связи кремния с фтором (143.0 ккал/моль) и (по данным некоторых авторов) связи фтора с углеродом (107.0 ккал/моль).

В отличие от линейных полиорганосилоксанов (силоксановые каучуки и жидкости) полиорганосилоксановые смолы после отверждения имеют трехмерную сетку, построенную из силоксановых связей. Поэтому приведенные данные о прочности химической связи кремния с кислородом характеризуют энергетическую устойчивость не отдельных молекул смолы, а всей пространственно-сшитой структуры. В полиорганосилоксанах имеются кремний-углеродные связи. Эти связи также достаточно устойчивы (в той же степени, что и углерод-углеродные связи) и, что весьма важно, они не находятся в главной цепи макромолекул.

Вполне очевидно, что о практической ценности полимеров и об их теплостойкости нельзя судить, исходя только из таких факторов, как прочность химических связей элементов и звеньев, участвующих в их основе, степень летучести продуктов термораспада и температуры их плавления или разложения. Гораздо более важно знать, насколько те или иные полимеры при этих условиях нагрева сохраняют свои прочностные свойства и обладают минимальной деформируемостью при различных механических нагрузках. Таким образом, говоря о теплостойкости полимерных материалов, необходимо учитывать многие факторы, все-сторонне характеризующие поведение изучаемых материалов в различных условиях нагрева.

Наряду с теплостойкостью полиорганосилоксанов при рассмотрении вопроса о долговечности защитных пленок из них сле-

дует учитывать химическую стойкость силоксановых связей в различных агрессивных средах. Полностью отвержденные пленки из полиорганосилоксановых смол обладают высокой стойкостью в воде и водных растворах неорганических кислот и солей [216, 217]. Например, констатируется их полная устойчивость при 25° С в течение 100 ч в 50%-ных растворах серной и азотной кислот и в концентрированной соляной кислоте, а также стойкость к действию хлора и хлорной воды. Полиорганосилоксановые смолы устойчивы к действию разбавленных щелочей.

Особо подчеркивается длительная стойкость пленок из полиорганосилоксанов в атмосферных условиях [213, 216, 218]. Впервые силоксановые покрытия были применены в начале 1940-х годов, поэтому к настоящему времени имеются многолетние данные об их атмосферостойкости, в том числе в условиях тропического климата [213].

В литературе нашли отражение коррозионные испытания защитных пленок, изготовленных на основе отечественных полиорганосилоксанов [218—221]. Испытания проводились в растворах NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, в морской и водопроводной воде, при действии ультрафиолетового облучения и т. д. и дали удовлетворительные результаты.

В настоящее время наша промышленность выпускает значительный ассортимент кремнийорганических полимеров. Их используют в качестве жидкостей для гидросистем, смазок, теплоносителей электрической изоляции. Они применяются для получения красящих, склеивающих, пропитывающих, цементирующих, водо- и огнеупорных составов, разнообразных силикатных материалов и т. д.

Однако кремнийорганические смолы длительно сохраняют работоспособность защищаемых изделий лишь до температур 200—250° С [202, 214, 221]. Детальное ознакомление со свойствами полиорганосилоксанов, выпускаемых промышленностью, показало, что они сами по себе не могут быть использованы для защиты изделий электронной промышленности, работающих в диапазоне температур от —60 до +300° С [222].

В последние годы созданы новые полимеры, в главной цепи молекул которых наряду с силоксановыми связями находятся ароматические кольца, атомы металлов, азота, фосфора и других элементов. Рядом авторов [223] подтверждается высокая термическая стойкость кремнийорганических полимеров, содержащих в основной цепи фениленовую или дифенилоксидную группы.

Многочисленные исследователи [224—230] отмечают перспективность силоксановых полимеров с гетероатомами в главной цепи для применения их в различных отраслях народного хозяйства. Такие полимеры отличаются повышенной стойкостью к окислению, высокими изоляционными свойствами и хорошей адгезией

к различным металлам. В литературе [231] имеются указания на использование высокотемпературных полибутилтитанатовых изоляционных покрытий, нагревостойкость которых достигает 600° С.

## Глава 8

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В различных отраслях техники находят применение композиционные материалы, представляющие собой систему из двух или более компонентов. Сочетая свойства отдельных компонентов, можно получить композиционные материалы, обладающие широким комплексом физико-технических свойств. При этом каждый из компонентов в таких композициях в процессе эксплуатации несет определенную функциональную нагрузку. Естественно, что для целей высокотемпературной изоляции подбираются связующие и остальные компоненты, обладающие необходимой термостойкостью.

Заслуживают внимания композиционные материалы на основе кремнийорганических полимеров. В качестве неорганических компонентов вводят различные окислы, керамические составы, природные и синтетические минералы (асбест, слюда, тальк). Введение наполнителей в кремнийорганические полимеры увеличивает механические свойства покрытий (твердость, прочность на удар и др.) при повышенных температурах.

Необходимо отметить, что без учета закономерностей, связанных с химическим взаимодействием между компонентами, трудно создать композиционный материал с заранее заданными свойствами.

С целью создания композиционных органосиликатных материалов требовалось:

- изучить процессы химического взаимодействия различных кремнийорганических соединений (низкомолекулярных и полимерных) с гидроксилсодержащими силикатами и окислами в широком диапазоне температур;
- исследовать физико-химические и технические свойства органосиликатных материалов;
- исследовать изменение свойств органосиликатных материалов при воздействии агрессивных сред.

Большое внимание уделялось синтезу и исследованию различных кремнийсодержащих полимеров. Проведение этих исследований необходимо, во-первых, для выяснения реакционной способности полимеров, во-вторых, для изучения процессов, происходящих в системах полимер—силикат—окисел в широком диапазоне температур и, в-третьих, для создания материалов с заданным комплексом свойств.

Изучено поведение полиметилфенилсилоксана при нагревании в инертной среде. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что полиметилфенилсилоксан после термообработки при 200° С имеет шпигую структуру, полученную только за счет реакции конденсации. При этом частично сохраняются гидроксильные группы полимера.

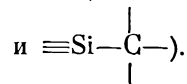
Результаты дилатометрических и термомеханических исследований позволяют выделить три температурных интервала в поведении полиметилфенилсилоксана до начала его разложения. В интервале 20—80° С полимер находится в стеклообразном состоянии. В интервале 80—190° С для полимера характерно высокоэластичное состояние. В интервале 190—290° С полимер становится термореактивным. Методом хроматографии определено, что переходы полимера из одного состояния в другое сопровождаются выделением воды [232].

Изучение процесса деструкции полиметилфенилсилоксана позволяет выяснить причины разрушения полимера ранее теоретического предела термостойкости, определяемого в основном прочностью ковалентных связей гетероцепных макромолекул.

К началу процесса термодеструкции полимер представляет собой твердое вещество в термореактивном состоянии. Разложение полиметилфенилсилоксана в инертной среде происходит в один этап с четырьмя периодами, каждый из которых характеризуется различными механизмами разложения.

В первых двух периодах уменьшение молекулярного объема полимера за счет выделения летучих продуктов деструкции не может быть скомпенсировано вязким течением. Это приводит к увеличению внутренних напряжений и в конечном итоге к растрескиванию надмолекулярных образований полимера.

Процессу термодеструкции сопутствует процесс механодеструкции. Вследствие механодеструкции полимера на поверхности разломов образуются свободные связи, которые инициируют процесс термодеструкции. Энергия активации процессов термодеструкции этих периодов составляет 20 ккал/моль. Наиболее высокая скорость разложения полимера характерна для третьего периода, что обусловлено протеканием инициирующих процессов (энергия активации 30 ккал/моль). В четвертом периоде наблюдается гомолитический разрыв основных связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-$



Температурные границы отдельных периодов зависят от скорости нагревания. Например, при скорости нагревания 6°/мин первый период соответствует 290—390, второй — 390—440, третий — 440—480 и четвертый — 480—800° С [232].

Газохроматографический и масс-спектрометрический анализы показали, что продуктами деструкции полиметилфенилсилоксана являются метил- и фенилсодержащие соединения (метан, бензол,



толуол и т. д.). На масс-спектрах также зарегистрировано одновременное присутствие метил- и фенилсодержащих соединений (массы 15  $\text{CH}_3$ ; 16  $\text{CH}_4$ ; 78  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; 92  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ).

Применение хроматографии и масс-спектрометрии позволило установить еще ряд интересных фактов.

а) В интервале температур до  $300^\circ\text{C}$  заметных количеств продуктов деструкции не обнаружено.

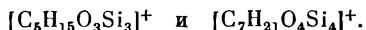
б) В интервале температур от  $300$  до  $500^\circ\text{C}$  образуется целый ряд жидких и газообразных продуктов деструкции. В этой области температур качественный состав продуктов деструкции не изменяется, однако с ростом температуры наблюдается увеличение выхода продуктов деструкции, что свидетельствует о более интенсивном протекании процесса.

Наличие продуктов деструкции полимера и органосиликатного материала свидетельствует о том, что при температурах  $400$ — $500^\circ\text{C}$  происходит довольно интенсивный отрыв фенильных и метильных радикалов от атома кремния силоксановой цепи полимера, сопровождающийся рекомбинацией образующихся радикалов и другими вторичными процессами.

Были изучены продукты пиролиза органосиликатного материала до температуры  $500^\circ\text{C}$  и давления  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст. При температурах  $100$  и  $180^\circ\text{C}$  обнаружены два продукта — бензол и толуол. Причем интенсивность пика бензола в 20 раз превосходит интенсивность пика толуола. При температуре  $200$ — $230^\circ\text{C}$ , кроме пиков бензола и толуола, зарегистрирован пик, отвечающий массе 207.

При дальнейшем повышении температуры до  $350^\circ\text{C}$  характер масс-спектра не изменяется. Около  $400^\circ\text{C}$  появляется новый пик, наблюдаемый также и при  $500^\circ\text{C}$  и идентифицируемый с массой 281.

Массы 207 и 281 отвечают молекулярным ионам:



Появление этих продуктов указывает на то, что в процессе пиролиза при температурах  $200$ — $500^\circ\text{C}$  происходит не только отрыв углеводородных радикалов, но и отщепление целых структурных звеньев от основной цепи кремнийорганического полимера.

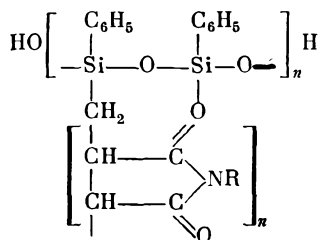
Исследованы твердые продукты термораспада полиорганосилоксанов. В частности, показано, что кремнеземы, полученные из полиорганосилоксанов, модифицированных органическими полиэфирами, обладают большей пористостью по сравнению с кремнеземистыми продуктами разложения немодифицированных полиорганосилоксанов [233].

Наряду с изучением термодеструктивных процессов в полимерах большое внимание уделялось исследованию влияния состава и структуры полиорганосилоксанов на их физические свойства, а также модификации полиорганосилоксанов.

Радиационно-химическим методом осуществлена прививка ряда



производных имидов малеиновой кислоты к полиорганосилоксанам. В результате этого получен новый класс привитых сополимеров — имидополиорганосилоксаны [234]. Доказано, что прививка протекает по метильной группе полисилоксана:



Имидополиорганосилоксаны отличаются от исходных полиорганосилоксанов пониженной растворимостью в органических растворителях и более высокой температурой размягчения. Для них характерны высокая термо- и кислотостойкость.

Другим направлением исследований кремнийсодержащих полимеров является синтез и изучение свойств сополимеров различных непредельных кремнийорганических соединений со стиролом и метилметакрилатом [235–237]. Методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, термомеханики, дифференциально-термического анализа изучены структура и структурные превращения сополимеров [238].

Максимальную температуру стеклования и наиболее высокие механические свойства имеют сополимеры, содержащие 3 мол.% кремнийорганического компонента. Адгезионная прочность к стеклу у таких сополимеров в два раза выше, чем у полистирола и полиметилметакрилата [239].

Наличие в сополимерах кремнийсодержащих функциональных групп позволило создать стеклопластики, которые по своим механическим и электроизоляционным свойствам, водо- и бензостойкости превосходят фенолоформальдегидные, кремнийорганические и полиэфирные стеклопластики [240].

Синтез кремнийсодержащих карбоцепных полимеров осуществлен путем сополимеризации ненасыщенных кремнийорганических полиэфиров с различными виниловыми мономерами (стиролом, винилтолуолом, винилацетоном, дивинилбензолом и др.) [241].

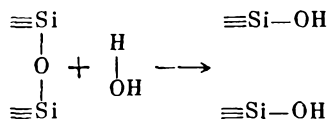
На основе сополимеров полиэфиров фумаровой и малеиновой кислот со стиролом получены компаунды. Компаунды нагревостойки при 200° С, стойки к действию органических растворителей, имеют высокие механические свойства. Удельная ударная вязкость полученных сополимеров достигает 15 кгс·см/см<sup>2</sup>, предел прочности при статическом изгибе 1200 кгс/см<sup>2</sup> [242].

Проведены исследования по синтезу и изучению свойств модифицированных силикатов. Это позволило выяснить реакционную способность поверхности силикатов, что важно для изучения

процессов в системах полимер—силикат—окисел. Эффективное повышение реакционной способности поверхности силикатов достигается путем их измельчения, а также при воздействии кавитации и температуры.

Механическая обработка хризотилового асбеста приводит к снижению температуры термической дегидроксилизации с 620° С (для неизмельченного асбеста) до 200° С [243], что связано с некоторой аморфизацией структуры. Аморфизированная поверхность силиката химически более активна.

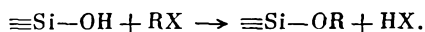
Рентгеноструктурное и ИК-спектроскопическое исследование процесса аморфизации асбеста показало, что при механических воздействиях разрушаются преимущественно связи в октаэдрических и тетраэдрических слоях. Менее подвержены разрушению связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-$ . За счет разрыва кремний-кислородных связей увеличивается концентрация силанольных групп, так как образующиеся активные центры насыщаются водой из окружающей атмосферы:



Наличие значительного количества силанольных групп на поверхности измельченных силикатов было показано в ряде работ [94, 96, 98].

На основе активированных путем измельчения силикатов (хризотилового асбеста, монтмориллонита, талька, мусковита и др.) получены различные модифицированные силикаты. В качестве реагентов применялись кремнийорганические и неорганические хлориды, гидридсиланы, кремнийсодержащие амины, силанолы, спирты и другие соединения. Обработка силикатов проводилась в среде кипящих реагентов или их растворов, под действием высоких давлений (в автоклаве), в присутствии катализатора и в других условиях.

Химическое модифицирование поверхности силикатов можно представить общей схемой:



Автоклавная обработка при 200° С увеличивает степень химической прививки триэтилсилоксигрупп по сравнению с обработкой при обычном давлении и температуре 80° С [96]. В присутствии коллоидного никеля повышается скорость реакции взаимодействия триалкил(арил)силанов с поверхностью монтмориллонита и хризотилового асбеста, а также количество привитых силанольных радикалов [97]. Содержание хлора в хлоридсиликатах увеличивалось при обработке силиката в поле ультразвука (до 3.3%) и в стальных ампулах при 300—400° С (до 34.8%) по сравнению с модификацией в среде кипящего хлорирующего агента (1%) [244].

При силоксилровании поверхности слоистых силикатов силанами найдено, что в большинстве случаев имеет место взаимная конденсация гидроксильных групп силиката и силанола [97]. Как уже упоминалось, этерификация силикатов кипящими спиртами  $C_1-C_{10}$  показала, что при переходе от бутилового к октиловому и дециловому спиртам происходит скачкообразный рост концентрации привитых групп [98, 245]. Это свидетельствует о повышении реакционной способности поверхностных силанольных групп силиката с увеличением температуры до 200—230° С (температура кипения равна 194° С у  $C_8H_5OH$  и 231° С у  $C_{10}H_{21}OH$ ).

Некоторые из полученных производных силикатов нашли применение в качестве компонентов органосиликатных материалов. Материалы, получаемые на основе систем полиорганосилоксан—силикат—окисел, названы органосиликатными, так как их наиболее существенными и обязательными компонентами являются соединения, содержащие органические группы и силикаты, причем между первыми и вторыми в процессе формирования материала возникают прочные, в том числе химические, связи, объединяющие составные части композиции в единую пространственную структуру.

Органосиликатный материал образуется в результате механохимического воздействия на суспензию измельченных, активированных силикатов и окислов в растворе соответствующего полимера при комнатной температуре. Суспензия после указанной обработки может использоваться для получения покрытий, клеевых соединений, а также перерабатываться путем частичного или полного удаления растворителя в пасты или порошки. Отверждение органосиликатного материала осуществляется при низких температурах (от -40 до +120° С) под влиянием введенного сшивающего агента [246] или путем высокотемпературной (до 270—300° С) термообработки за счет конденсационных реакций с участием функциональных групп полимера и активных центров на поверхности частиц силиката.

Отвержденный органосиликатный материал может эксплуатироваться при высоких температурах, значительно превышающих температуру начала термодеструкции полимерного компонента. Длительное нагревание при 600—700° С и более высоких температурах приводит к практически полному удалению органических групп, однако материал не разрушается, а переходит в керамику. Твердый продукт термического распада элементоорганического полимера представляет собой окисел соответствующего элемента. Этот окисел участвует в твердофазовых реакциях, характерных для данной системы неорганических компонентов.

На примере систем полиметилфенилсилоксан разветвленной структуры (ПМФС)—мусковит, ПМФС—хризотилловый асбест, ПМФС—талк, ПМФС—силикаты— $Cr_2O_3$  и др. исследованы превращения, происходящие на каждой из стадий (изготовление, отверждение, термообработка при 700—1500° С, эксплуатация

материала при повышенных температурах). Исследования проводились методами комплексного термического анализа, химического анализа на содержание углерода, кремния и гидроксильных групп, ИК-спектроскопии, ЭПР, газовой хроматографии и масс-спектрометрии летучих продуктов, выделяющихся из исследуемых образцов при нагревании, в сочетании с изменением механической прочности, пористости, диэлектрических и других свойств в зависимости от состава композиций и температуры [71, 103, 245—249].

При механохимическом воздействии на суспензию силикатных и окисных компонентов в толуольном растворе полиорганосилоксана происходит дальнейшее измельчение силикатов и прививка полимерных молекул на их поверхность. Об этом свидетельствует тот факт, что с увеличением продолжительности воздействия от 24 до 96 ч максимум на кривой распределения частиц силиката по размерам сдвигается от 50—60 к 10—25 мкм. Вместе с тем, по данным химического анализа, проведенного после экстракционной обработки образцов кипящим бензолом, возрастает содержание углерода [71].

Нагревание материала в интервале температур 120—300° С, кроме удаления растворителя, приводит к пространственной сшивке полиорганосилоксана, причем в реакции вовлекаются поверхностные силанольные группы силиката, а также силанольные и углеводородные группы полимера. Об этом свидетельствует состав выделяющихся летучих продуктов ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CO_2$ , низкомолекулярные диклосилоксаны), снижение содержания гидроксильных групп в материале, достижение первого максимума механической прочности после нагрева до 300° С и приостановка роста усадки в температурной области 200—400° С [71, 94].

После 200° С начинается, а затем нарастает термоокислительная деструкция полиорганосилоксанового связующего. Максимальная скорость деструкции полимера в композиции с силикатом и окислом достигается при 400—600° С, что обнаруживается в резком увеличении динамических и изотермических потерь веса и появлении экзотермических эффектов с максимумами в этой же области [248]. Этим явлениям соответствует падение содержания углерода в материалах с 10—20 до 0.1—0.2%, исчезновение на ИК-спектрах полос поглощения, связанных с наличием группировок  $\equiv Si-CH_3$  и  $\equiv Si-C_6H_5$ , интенсивное выделение летучих продуктов распада полиорганосилоксана [71, 103, 249].

Характерно, что длительное нагревание при 400° С вызывает некоторое снижение механической прочности органосиликатного материала, а увеличение температуры нагревания до 500° С снова упрочняет его. В этом же температурном интервале (400—500° С) усиливается выделение летучих [71] и возрастает пористость материала. Упрочнение материала, несмотря на развитие поробразования, свидетельствует о цементирующей роли твердого продукта термодеструкции полиорганосилоксана, которая про-

является в виде возрастания концентрации активных центров у атомов кремния силоксанового каркаса по месту отрыва органических групп. Это указывает на большую сохранность главных цепей полимерных молекул в полиорганосилоксан-силикат-окисной композиции [250]. Затруднение разрыва силоксановых связей полимера в органосиликатном материале также способствует повышению нагревостойкости материала по сравнению с незаполненным полимером.

В температурной области 600—700° С в зависимости от природы введенного в систему силиката могут начаться те или иные твердофазовые реакции. Так, в композициях с хризотильным асбестом зарождается форстерит [103, 245]. В композициях с различными силикатами (талк, мусковит, хризотильный асбест) после 500° С наблюдается начало спекания образующегося неорганического материала, что проявляется в частичном закрытии пор и вновь развивающейся усадке.

Термообработка материалов при температурах, превышающих 700° С, сопровождается взаимодействием неорганических компонентов исходной композиции или продуктов их высокотемпературного превращения с кремнеземом, образовавшимся в результате термодеструкции полиорганосилоксана. Взаимодействие состоит в спекании, рекристаллизации, появлении новых фаз (например, периклаза, кристобалита, форстерита, энстатита и др.).

Присутствие избыточного кремнезема может влиять на протекание твердофазовых превращений и формирование микроструктуры керамики. В случае асбестосодержащих композиций это влияние выражается в увеличении относительного содержания энстатита за счет некоторого снижения количества форстерита. Электронно-микроскопическим анализом показано, что в присутствии продукта разложения полиорганосилоксана к 1200° С формируется более плотная структура и образуются более развитые зерна новых кристаллических фаз, чем в образцах, спрессованных из хризотильного асбеста без кремнийорганической связки.

Исследование композиций элементоорганическое соединение — силикат (кремнезем) — окисел после обжига при высоких температурах представляет интерес не только с точки зрения изучения зависимости свойств органосиликатных материалов от состава и воздействия высокотемпературной термообработки. Работа в этой области имеет и другое значение — выяснение возможности и целесообразности использования силикатных композиций с элементоорганическим соединением для получения неорганических (керамических и стеклокристаллических) материалов. В частности, показано, что на основе систем ПМФС — хризотильный асбест и ПМФС — хризотильный асбест — MgO может быть получена радиотехническая керамика [251]. Возможно использование продукта разложения титанорганического соединения (например, тетрабутоксититана) в качестве агента кристаллизации стекла кордиеритового состава.

Исследовалось влияние на свойства органосиликатных материалов индивидуальных особенностей полимерного и неорганических компонентов. Так, было установлено, что для обеспечения достаточной эластичности без уменьшения термостабильности и снижения других качеств материала необходимо использовать метилфенилированные полисилоксаны с отношениями  $R/Si=1.8$  и  $CH_3/C_6H_5=1$  [247]. Для повышения твердости и маслобензостойкости покрытий целесообразно применять комбинированное полиорганосилоксано-полиорганосилазановое связующее. Полиорганосилазановый компонент, подвергаясь гидролизу под действием влаги воздуха, переходит в полиорганосилоксан с повышенным содержанием гидроксильных групп уже в процессе сушки и отверждения нанесенного покрытия. Более высокая функциональность системы обеспечивает улучшение адгезионных и механических свойств покрытия.

Эластичность, плотность, кислотостойкость и некоторые другие свойства пленок из органосиликатных материалов улучшаются при введении в состав материала добавки фторированного полимера.

Модифицирование полиметилфенилсилоксанового связующего путем радиационной прививки N-арил-, N-2,4-диметилфенил- и C-*n*-толилмалъимидов позволило повысить стойкость органосиликатных материалов к действию концентрированной азотной кислоты и получить радиационностойкие покрытия с высокими электроизоляционными свойствами [252].

Использование сочетания двух силикатных компонентов — хризотилового асбеста и мусковита — обеспечило получение органосиликатных пресс-материалов, обладающих нагревостойкостью и работоспособностью до 400—500° С [186]. Полная или частичная замена таких традиционных силикатных компонентов органосиликатных материалов, как хризотилвый асбест, мусковит и тальк, андезитом, антофиллитовым асбестом и др. придает органосиликатным материалам ряд специфических свойств, например повышает их кислотостойкость [253].

Введение в состав материалов тонкодисперсных добавок малощелочных боросиликатных стекол и бесщелочных легкоплавких свинцово-цинк-боратных стекол за счет снижения содержания силикатных компонентов обеспечивает повышение температуры эксплуатации покрытий до 1000° С [254], получение вакуумноплотных соединений материалов с различными коэффициентами линейного расширения, работоспособных при температурах от —196 до 400° С [255], а также получение вакуумностойких электроизоляционных покрытий для температур 400—700° С [254]. Это достигается благодаря тому, что указанные стекла обладают поверхностной активностью как в исходном состоянии, так и в области температур размягчения [254, 256].

Введение в систему полимер—силикат таких окислов, как  $V_2O_5$ , BaO,  $WO_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Co_2O_3$  и др., привело к получению мате-



риалов с более высоким (на 1—2 порядка) электрическим сопротивлением, твердостью, адгезией к металлам и повысило устойчивость органосиликатных суспензий [257]. Суспензии становятся более устойчивыми также при введении аэросила [258]. Применение аэросила в качестве компонента органосиликатного материала наряду с другими компонентами в высокодисперсном состоянии дает возможность получать тонкослойные (10—20 мкм) светопрозрачные покрытия.

Особенности структуры органосиликатных материалов придают покрытиям, герметикам, клеям комплекс весьма ценных свойств в широком диапазоне температур.

Органосиликатные материалы являются электроизоляционными ( $\rho_v = 10^{12} \div 10^{15}$  Ом·см,  $E_{пр} = 20 \div 50$  кВ/мм), теплоизоляционными ( $\lambda = 0.2 \div 0.5$  ккал/м·ч·°C), антикоррозионными (устойчивыми к воздействию растворов минеральных солей различных концентраций, слабых растворов кислот, оснований, атмосферных условий химических производств), высоконагревостойкими (до 1000°), водоотталкивающими, морозостойкими, маслобензостойкими, стойкими в условиях тропического климата и ионизирующих излучений. Диапазон рабочих температур от —70 до +1000° С. Они обеспечивают защиту всевозможных поверхностей (металлы и их сплавы, керамика, силикатные материалы в агрессивных атмосферных условиях химических предприятий, металлургических заводов, шахт, морского климата и т. д.) [259].

С помощью органосиликатных материалов осуществлено решение ряда задач:

а) термовлагоэлектроизоляционная защита проволочных резисторов [11], нагревательных элементов [260] и радиоаппаратуры (до 600° С);

б) жаростойкая изоляция обмоточных проводов и кабелей (500—700° С) [3];

в) электроизоляционная защита термоэлектродных проводов микротермопар (1000—1200° С) [261, 262].

Сочетание комплекса свойств органосиликатных материалов с их долговечностью и хорошими технико-экономическими показателями [263, 264, 265] обеспечит еще более широкое применение органосиликатных материалов в различных областях техники.

Народнохозяйственный экономический эффект от использования 10 000 т органосиликатных материалов составит около 30 млн р. Производство органосиликатных материалов характеризуется низкой трудоемкостью. Отдача каждого рубля, вложенного в производство органосиликатных материалов, составит 27.8 р.

Всестороннее изучение систем полимер—силикат—окисел позволило выбрать наиболее актуальное направление при создании материалов для электронной промышленности.



## ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ ГЕРМЕТИКИ

В настоящее время герметизирующие и уплотняющие материалы нашли широкое применение в самых разнообразных областях техники и народного хозяйства. Они используются в авиационном, судостроительном, приборостроительном, в химической, машиностроительной, радио- и электротехнической промышленности, в строительстве и т. д. Их применяют для поверхностной и внутривулканной герметизации деталей и узлов, с их помощью осуществляют инкапсуляцию, т. е. обволакивание различных изделий с целью изоляции от воздействия влаги и агрессивных сред.

Наибольшее распространение в технике герметизации получили жидкие каучуки: хлоропеновые, полисульфидные, кремнийорганические, уретановые, бутадиеновые и др. Их применение позволило распространять метод герметизации от мелких деталей электро- и радиотехнического назначения до крупногабаритных изделий и конструкций. По сравнению с полиэфирными, эпоксидными, полиуретановыми и другими компаундами и уплотняющими материалами герметики на основе жидких каучуков обладают высокой эластичностью. Особенно широко в качестве уплотнительных и герметизирующих материалов применяются композиции на основе полиорганосилоксанов [216, 222].

Существенным недостатком наиболее распространенных герметиков на основе жидких каучуков является их низкая теплостойкость, которая не превышает 100—150° С. Исключение составляет лишь герметик на основе кремнийорганического каучука СКТН-1. Помимо высокой нагревостойкости, он отличается атмосферостойкостью, сопротивляемостью кислородному и тепловому старению, электроизоляционными свойствами, устойчивостью к действию радиации.

Отверждение или вулканизация низкомолекулярных кремнийорганических каучуков осуществляется по поликонденсационному механизму. Для приготовления герметиков или уплотнительных композиций обычно используют полиорганосилоксаны, содержащие большее число силанольных групп. За счет силанольных групп и происходит образование сшитого высокомолекулярного продукта, который приобретает прочность, достаточную твердость, непроницаемость и может выполнять функции герметика или уплотнительного материала. В качестве сшивающих агентов используют двух- или трехфункциональные соединения, легко реагирующие с силанольными группами полиорганосилоксанов: ацилоксипроизводные кремния [266, 267], кремнийорганические амины [268—271] и др.

Общая характеристика вулканизатов на основе жидких силосановых каучуков (мол. вес. 25 000—40 000):

Предел прочности при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	15—25
Относительное удлинение, % . . . . .	100—200
Термостойкость после выдержки при 300° С в течение 10 сут:	
коэффициент старения по прочности . . . . .	1.1
коэффициент старения по относительному удлинению . . . . .	0.8
коэффициент морозостойкости при —60° С . . . . .	0.6
Диэлектрические свойства после набухания в воде при 20° С в течение 24 ч:	
тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .	0.0995
удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	3.4·10 <sup>14</sup>
пробивное напряжение, кВ/мм . . . . .	19.4

На основе жидких диметилсилоксановых каучуков в нашей стране и за рубежом выпускают различные герметики и компаунды, пригодные для заливки и инкапсулирования изделий [272]. В частности, на основе каучука СКТН-1 разработаны герметики и компаунды, предназначенные в основном для нужд радиоэлектронной и электротехнической промышленности. Все они обладают высокими диэлектрическими свойствами, мало меняющимися во влажной атмосфере и при повышенной температуре. Ниже приводятся диэлектрические свойства компаунда виксинт К-18, отвержденного при комнатной температуре:

Удельное электрическое сопротивление при 20° С и относительной влажности 65%, Ом·см:	
объемное . . . . .	1·10 <sup>13</sup>
поверхностное . . . . .	1·10 <sup>13</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>6</sup> Гц . . . . .	0.015
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц . . . . .	3
Электрическая прочность при 20° С и относительной влажности 65%, кВ/мм . . . . .	15

Кремнийорганические герметики эластичны, имеют широкий диапазон рабочих температур и высокие электроизоляционные показатели.

Некоторые характеристики герметиков и компаундов на основе каучука СКТН-1 представлены в табл. 20. Перечисленные в табл. 20 материалы в широких масштабах используются для герметизации приборов и аппаратуры, работающей в жестких условиях. При этом все операции, связанные с применением этих герметиков, сводятся к двум процессам.

а) Заливка компаунда из воронки, шприца или иного сосуда в постоянную или временную форму, где осуществляется его отверждение.

б) Обволакивание изделий не слишком толстым слоем компаунда с помощью кисти, пульверизатора или окунанием. Для этого процесса необходимы компаунды с повышенной вязкостью.

Часто один и тот же герметик используют для обеих операций. Так, двухкомпонентный герметик виксинт У-1-18 готовится не-

**Физико-механические свойства герметиков и компаундов  
на основе каучука СКТН-1 (при комнатной температуре)**

	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при рас- тяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Относи- тельное удлине- ние *, %	Темпера- тура хрупкос- ти, °С	Допустимые пределы эксплуатации, °С	
					нижний	верхний
Виксинт К-18 (марки А и Б)	1.1—1.2	17—33	80—160	—76	-60	+300
Виксинт У-1-18	2.25	20	160	—65		
КЛ-4	1.0—1.5	2—4	80—100	—70		
КЛС-30	1.0—1.5	12—17	140—160	—70		
КЛСТ-305						
КЛСЦ-305						
КЛСFe-305						
КЛФ-20	1.0—1.5	3—4	90—110	—70		
КЛА-10	1.0—1.5	7—10	130—150	—70		
Пеногерметик «Сялпен»	0.6	3—4	130—140	—70	+250	
Пеногерметики ВПГ-1, ВПГ-2, ВПГ-2Л, ВПГ-3	—	—	—	—		

\* Остаточное удлинение у всех материалов оказалось равным 0.

посредственно перед употреблением смешением герметизирующей пасты У-1 (100 вес. ч.) с катализатором № 18 (0.25—0.65 вес. ч.). Полученная паста удобна для заливки в форму с помощью шприца или шпателя. Для проведения поверхностной герметизации в пасту добавляют 30—50 вес. ч. бензина или другого растворителя.

Компаунд виксинт К-18, предназначенный для герметизации штепсельных разъемов, трансформаторов, электро- и радиодеталей, выпускается двух марок: А и Б. Материал марки А употребляется в качестве заливочной композиции, а более вязкий компаунд марки Б — для пленочной изоляции.

Самовулканизирующиеся каучуковые составы довольно часто используют также в качестве эластичного подслоя под жесткие компаунды. Например, хрупкие изделия, особенно те, которые подвергаются в процессе эксплуатации резким перепадам температуры, перед заливкой жестким полиэфирным или эпоксидным компаундом покрывают слоем кремнийорганического герметика. После отверждения этот слой воспринимает усадочные и тепловые напряжения, возникающие в жестком герметике, и таким образом предохраняет изделие от разрушения.

Наряду с ценными качествами герметики на основе низкомолекулярных силиконовых каучуков обладают и недостатками, существенно сужающими область их практического применения. К числу этих недостатков относятся низкая адгезия к различным

материалам, низкая механическая прочность и неудовлетворительная технологичность.

Низкие адгезия и механическая прочность компаундов и заливочных композиций не позволяют использовать их для герметизации и крепления деталей и узлов, работающих в условиях вибрационных и ударных нагрузок, а также особо ответственных или хрупких изделий. Как правило, герметизирующие составы на основе силиконов являются многокомпонентными и поставляются потребителю в виде трех-четырех отдельно расфасованных продуктов. Готовые к употреблению герметизирующие композиции готовят на месте производства работ путем ручного или механического смешения жидкого каучука с наполнителем и катализатором отверждения. Если учесть также, что готовая смесь имеет весьма ограниченную жизнеспособность, то становится понятным, какие неудобства связаны с использованием силиконовых герметиков. Правда, в последнее время появились сообщения о разработке однокомпонентных герметизирующих составов, но эти материалы еще находятся на стадии опытно-промышленной проверки.

Таким образом, силиконовые герметики, выпускаемые промышленностью в настоящее время, не могут быть использованы для надежного крепления и герметизации изделий.

В последние годы в ряде стран, в том числе в СССР, проводятся интенсивные поиски еще более высококачественных герметиков на основе жидких кремнийорганических эластомеров иных типов. Особое внимание уделяется синтезу фторалкилзамещенных полисилоксанов [209, 273] и борсодержащих кремнийорганических эластомеров [274, 275]. По предварительным оценкам, герметики на основе этих полимеров будут обладать повышенной адгезией, механической прочностью и теплостойкостью. Однако исследования по созданию таких герметиков и уплотнительных материалов не вышли за рамки лабораторных разработок.

Большую группу полимеров, которая нашла применение в некоторых отраслях народного хозяйства, составляют низкомолекулярные  $\alpha, \omega$ -дигидроксиполисилоксаны с вязкостью от 1.5 до 160 пз. В СССР такие полимеры известны под названием «каучуки СКТН». Основные физико-химические константы различных марок  $\alpha, \omega$ -дигидроксиполисилоксанов:

Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0.96
Молекулярный вес . . . . .	7000—400000
Реакция водной вытяжки . . . . .	нейтральная
Растворимость в бензоле . . . . .	полная
Содержание летучих циклосилоксанов, % . . . . .	не более 2.5

Благодаря наличию гидроксильных реакционноспособных групп по концам основной цепи эти каучуки способны вулканизоваться при обычных и минусовых температурах без применения

специального оборудования. Время отверждения при комнатной температуре 0.5—6 ч.

$\alpha$ ,  $\omega$ -Дигидроксиполисилоксаны и композиции на их основе обладают текучестью и поэтому способны заполнять геометрические объемы любой конфигурации, а также покрывать поверхности различного профиля. Поверхности, покрытые пленкой из вулканизатов, гидрофобны, препятствуют образованию льда, обладают высокими антиадгезионными свойствами.

Исследования показали, что эти каучуки могут эксплуатироваться в температурном интервале от  $-60$  до  $+250^\circ\text{C}$  в течение нескольких тысяч часов. Каучуки СКТН, содержащие метилфенилсилоксановые звенья, позволяют расширить интервал рабочих температур компаундов от  $-115$  до  $+300^\circ\text{C}$ .

В ненаполненном состоянии прочность каучуков незначительна (сопротивление разрыву  $1-3$  кгс/см<sup>2</sup>). Наполнение каучуков повышает их прочность на разрыв в  $8-10$  раз. В качестве наполнителей применяют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и др. Механические и диэлектрические свойства резин независимо от типа наполнителя приблизительно одинаковые.

Ниже приводятся свойства наполненных вулканизатов:

Прочность на разрыв, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	15—25
Относительное удлинение, % . . . . .	120—150
Остаточное удлинение, % . . . . .	0—5
Удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	$10^{13}-10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .	$(4-10) \cdot 10^{-3}$
Пробивное напряжение, кВ/мм . . . . .	18—20
Диэлектрическая постоянная:	
при частоте $10^3$ Гц . . . . .	$2.0 \pm 0.1$
»     » $10^6$ Гц . . . . .	$3.0 \pm 0.1$

До  $300^\circ\text{C}$  диэлектрические свойства каучуков практически не изменяются.

Текучесть  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполисилоксанов, их высокие электроизоляционные свойства и термостойкость позволяют рекомендовать эти каучуки в качестве герметиков, компаундов и разнообразных заливочных композиций в труднодоступных соединениях аппаратов, деталей и блоков, предназначенных для эксплуатации в различных изделиях радиоэлектронной промышленности.

Заслуживают внимания метилпропилсилоксановые каучуки и вулканизаты на их основе. Свойства вулканизатов на основе каучука СКТП-10 приведены в табл. 21. Вулканизаты готовились из резиновых смесей, содержащих аэросил 300, антиструктурирующую добавку СМ-2; для термостабилизации вводился редоксайд, вулканизирующим агентом служила перекись дикумила. Для сравнения в табл. 21 приведены свойства вулканизатов на основе СКТЭ-30. Вулканизаты на основе СКТП-10 значительно превосходят по теплостойкости вулканизаты на основе СКТЭ-30 [276].

**Свойства вулканизатов на основе каучуков  
СКТП-10 и СКТЭ-30**

Показатели	6-часовое термостатирование при температуре, °С		Старение на воздухе при 200° С, сут		
	150	200	3	5	8

**Вулканизат на основе СКТП-10**

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	83	43	40	43	34
$L$ , %	540	335	175	160	50
$l$ , %	6	4	—	—	—

**Вулканизат на основе СКТЭ-30**

$P$ , кгс/см <sup>2</sup>	62	}	Образцы стали хрупкими
$L$ , %	340		
$l$ , %	8		

Пр и м е ч а н и е. Вулканизация проводилась в прессе при температуре 150° С в течение 20 мин.

Следует отметить кремнийорганический компаунд холодной вулканизации КЛСЕ марок А, Б, В [277]. Этот компаунд применяется в качестве основной корпусной изоляции или заливочного герметизирующего материала.

Положительные результаты по герметизации полупроводниковых приборов были получены при использовании кремнийорганического компаунда ГТ-7 [278]. Компаунд ГТ-7 — продукт сополимеризации триэтоксисилана и кремнийорганического каучука СКТН-В. В качестве катализатора вулканизации применяют продукт К-1. Основные свойства компаунда ГТ-7 приведены ниже:

Удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	10 <sup>14</sup>
Диэлектрическая проницаемость . . . . .	2.5
Тангенс угла диэлектрических потерь . . . . .	0.008
Рабочая температура, °С . . . . .	200
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	не менее 16
Тепловой удар (—60° С ÷ +150° С), циклы . . . . .	≤ 10
Водопоглощение, % . . . . .	0.2
Срок годности после смешения с катализатором, мес . . . . .	1

**Г л а в а 10**

**ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПАСТЫ**

Учитывая высокие характеристики, которые присущи органосиликатным материалам, мы считали возможным создать на их основе герметизирующие пасты. Из всей гаммы разработанных ранее органосиликатных материалов были выбраны материалы С-2, Т-11, АСН-6, АС-2 и ППС. Такой выбор был обусловлен тем, что они обладают высокими защитными качествами, доступны,

их легко можно перевести в состояние пастообразной консистенции. Наиболее детально проведено исследование свойств материалов С-2 и Т-11.

**Материал С-2.** Покрытия из этого материала испытывались с целью определения возможности их использования для электроизоляционной и тепловой защиты деталей газоанализаторов. В процессе работы приборы находились в среде с температурой до 300° С, подвергались воздействию вибрации до 1000 Гц при ускорениях до 10g; механические нагрузки составляли около 10 кгс/см<sup>2</sup>. Защищаемые детали были выполнены из молибденового стекла ЗС-5, фосфористой бронзы, дюралюминия Д-16Т, Д-1А-Т и стали.

Проверка показала, что покрытия устойчивы при длительном воздействии температуры испытаний; сколов, трещин и отслаивания не наблюдалось. Вибрации и механические нагрузки не нарушали целостности покрытий. Сопротивление изоляции слоя толщиной около 0.2 мм превышало 1000 МОм.

Для оценки адгезионных свойств материала С-2 были приготовлены и испытаны различные клеевые композиции на его основе (табл. 22).

Т а б л и ц а 22

**Прочность клеевых соединений стали 30ХГСА  
на материале С-2 с различными добавками**

Состав клеевой композиции, вес. ч.				Предел прочности на сдвиг (кгс/см <sup>2</sup> ) при температуре	
С-2	новолачная смола №18	асбест	параформ	20° С	400° С
1	—	—	—	79	8
1	—	0.75	0.15	22	10
1	1	0.75	0.15	105	43

Как видно из данных табл. 22, материал С-2, модифицированный различными добавками, имеет хорошую адгезию к стали при температуре до 400° С.

На основе органосиликатного материала С-2 с добавками фенолформальдегидной смолы № 18, асбестового, базальтового и стеклянного волокна, а также фарфорового черепка и двуокиси циркония были разработаны теплоизоляционные пресс-композиции, рекомендованные к применению в различных изделиях. Электроизоляционные свойства материала С-2 также достаточно высоки. Величина удельного объемного сопротивления покрытий из материала С-2 зависит от температуры следующим образом:

Температура, °С

20 . . . . . 2·10<sup>14</sup>  
100 . . . . . 3.1·10<sup>14</sup>



200 . . . . .	$1 \cdot 10^{14}$
300 . . . . .	$2.0 \cdot 10^{13}$
400 . . . . .	$2.2 \cdot 10^{11}$
500 . . . . .	$2 \cdot 10^{10}$

При повторном замере удельного объемного сопротивления при 20° С (после охлаждения от 500° С) была получена та же величина —  $2 \cdot 10^{14}$ . Покрытие хорошо выдержало воздействие 98—100%-ной влажности при температуре 50° С в течение 500 ч ( $\rho_v = 10^{13}$ ).

Материалом С-2 были электроизолированы провода. Электроизоляционное покрытие высыхало при относительно низкой температуре (до 50° С) и хорошо противостояло действию влаги. После 700 ч пребывания в камере с относительной влажностью 98—100% при 40° С удельное объемное сопротивление составляло  $2.8 \cdot 10^{13}$  Ом·см, электрическая прочность не падала ниже 9 кВ/мм.

Покрытия из материала С-2 обладают высокой термостойкостью и устойчивостью к резким перепадам температуры. Они выдерживают 10 термоударов 500° С → —50° С и 100 термоударов 500° С → 20° С. При 20° С после нагрева до 500° С удельное объемное сопротивление равнялось  $3.5 \cdot 10^{13}$  Ом·см.

Покрытия из материала С-2 обладают высокими антикоррозионными свойствами. Они не разрушаются в течение 250 ч в среде 20%-ной и в течение 600 ч — 93%-ной серной кислоты. Покрытия устойчивы в парах двуокиси азота (10% по объему) в течение не менее 1200 ч.

Материал С-2 был успешно использован для изготовления корпусов электронагревательных элементов и гидрофобизации их поверхности. Таким образом, основные показатели органосиликатного материала С-2 свидетельствовали о его перспективности для создания заливочного материала.

Покрытия из органосиликатных материалов были испытаны при температуре 250° С в течение 9000 ч, в камере 98%-ной относительной влажности при температуре 40° С, подвергались воздействию пяти термоциклов в интервале температур от —60 до +300° С, морского тумана в течение 7 сут и солнечной радиации. Результаты испытаний приведены в табл. 23, 24.

**Материал Т-11.** Органосиликатный материал марки Т-11 нашел широкое применение для создания теплозащитных и электроизоляционных покрытий, а также в качестве адгезива и уплотнительного материала.

Цементирующая способность материала Т-11 составляла 2.8 кгс в исходном состоянии, а после прогрева в течение 24 ч не снижалась менее 2.3 кгс. Даже после старения при 400° С в течение 24 ч цементирующая способность составляла 1.5 кгс.

Органосиликатный материал Т-11 имеет высокие электроизоляционные свойства, сравнительно мало изменяющиеся при повышенных температурах. В табл. 25 приводятся диэлектрические

Т а б л и ц а 23

**Электрические характеристики покрытий  
из органосиликатных материалов Т-11, С-2Э и В-58Э,  
подвергнутых различным испытаниям**

Материал	$\rho_{\gamma}$ , Ом·см		$E_{пр}$ , кВ/мм	
	до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний

Термоциклирование в интервале температур от  $-60$  до  $+300^{\circ}\text{C}$

Т-11	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$	29	20
С-2Э	$6 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	33	80
В-58Э	$3 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{15}$	40	33

Воздействие 98%-ной влажности в течение 56 сут

Т-11	$5 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{15}$	29	20
С-2Э	$6 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{13}$	83	30
В-58Э	$3 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{11}$	54	18

Воздействие морского тумана

Т-11	$6 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	33	33
С-2Э	$6 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{13}$	91	90
В-58Э	$3 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{14}$	54	30

Воздействие солнечной радиации

Т-11	$6 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	29	29
С-2Э	$6 \cdot 10^{15}$	$10 \cdot 10^{13}$	90	50
В-58Э	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$	53	30

Т а б л и ц а 24

**Изменение электрических характеристик покрытий  
из материала С-2Э в процессе термостарения при  $250^{\circ}\text{C}$**

Время, ч	$\rho_{\gamma}$ , Ом·см	$E_{пр}$ , кВ/мм	Время, ч	$\rho_{\gamma}$ , Ом·см	$E_{пр}$ , кВ/мм
0	$3 \cdot 10^{14}$	125	5500	$5.5 \cdot 10^{14}$	36
500	$3 \cdot 10^{14}$	72	5750	$5 \cdot 10^{13}$	35
1000	$4 \cdot 10^{14}$	36	6000	$2.6 \cdot 10^{14}$	48
1500	$5 \cdot 10^{13}$	61	6500	$3 \cdot 10^{14}$	40
2000	$3 \cdot 10^{14}$	58	6750	$2.6 \cdot 10^{14}$	52
2500	$0.6 \cdot 10^{14}$	—	7000	$3.3 \cdot 10^{14}$	52
3000	$7 \cdot 10^{14}$	—	7250	$6.6 \cdot 10^{13}$	—
3500	$6 \cdot 10^{14}$	—	7500	$2.5 \cdot 10^{14}$	—
4000	$2 \cdot 10^{14}$	40	8250	$3.3 \cdot 10^{13}$	30
4500	$1 \cdot 10^{15}$	33	8500	$0.6 \cdot 10^{11}$	20
5000	$6 \cdot 10^{10}$	46	8750	$0.3 \cdot 10^{11}$	—
5250	$3.6 \cdot 10^{14}$	29			

Зависимость диэлектрических свойств покрытий  
из материала Т-11 от температуры

Показатели	Температура, °С					
	20	100	200	300	400	500
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^9$
Пробивное напряжение, кВ/мм	19.0	26.0	26.0	14.5	21.0	17.0
Тангенс угла диэлектрических потерь	0.03	0.03	0.04	0.15	0.55	—
Диэлектрическая проницаемость	4.5	4.5	4.5	4.8	8.5	—

характеристики покрытий из материала Т-11 в зависимости от температуры.

Результаты испытаний покрытий из Т-11 на пятикратное термоциклирование, воздействие морского тумана, солнечной радиации и 98%-ной относительной влажности приведены в табл. 23.

Органосиликатный материал Т-11 был применен для электроизоляционной защиты прибора. Прибор работал в следующих условиях:

— резкие перепады температур в диапазоне от  $-60^\circ\text{C}$  до  $+500^\circ\text{C}$ ,

— ударные нагрузки с частотой 50—80 удар/мин и ускорением до 6g; вибрация с ускорением до 30g и амплитудой до 0.5 мм в диапазоне частот от 20 до 2000 Гц, линейные нагрузки с ускорением до 10g,

— относительная влажность 98—100% при температуре  $40^\circ\text{C}$  в течение 48 ч.

Кроме хороших электроизоляционных свойств, материал Т-11 при температуре  $500^\circ\text{C}$  обладает достаточной теплопроводностью. В числе других органосиликатных материалов материал Т-11 был рекомендован для изготовления паст, предназначенных в качестве герметизирующих и цементирующих композиций, стойких в радиационных полях. Он используется также для изготовления и приклейки высокотемпературных тензодатчиков, работающих в условиях повышенной влажности, давления и радиации.

**Пасты на основе материалов С-2 и Т-11.** Принимая во внимание высокие эксплуатационные характеристики органосиликатных материалов С-2 и Т-11, мы решили при разработке заливочных композиций взять за основу именно эти материалы. Разработанные нами заливочные композиции, получившие условные наименования «паста С-2» и «паста Т-11», отличались от соответствующ-

щих материалов лишь очень небольшими изменениями рецептурного характера и технологии приготовления. Поэтому в случае необходимости производство паст С-2 и Т-11 легко может быть организовано на заводе-изготовителе органосиликатных материалов.

Пасты С-2 и Т-11 — продукты светло-зеленого цвета, с содержанием растворителя 5—10%. При изготовлении и применении паст обращается внимание на однородность их по всему объему.

Установлено, что при содержании летучих в пасте Т-11 в пределах 5—7 вес.% и в пасте С-2 — в пределах 8—10 вес.% оба материала легко поддаются шприцеванию, под действием небольшого давления затекают в узкие (1—2 мм) зазоры и в процессе отверждения дают сравнительно небольшую усадку.

В процессе изотермического нагрева при 120°С летучие вещества (в основном толуол) практически полностью удаляются в течение 50 ч, после чего вес образцов существенно не меняется. Небольшие потери массы (0.3% для пасты С-2 и 0.8% для пасты Т-11) в течение последующих 950 ч пребывания образцов при 120°С следует отнести к незначительной термоокислительной деструкции органической смолы, входящей в состав кремний-органического полимера в качестве модифицирующей добавки.

Необходимо заметить, что под воздействием температуры 120°С пасты высыхают до твердого состояния, однако даже по истечении 1000 ч кремнийорганический полимер не переходит в термореактивное состояние. Поэтому при последующем нагревании до более высокой температуры происходит размягчение высушенных паст, что создает возможность использования таких материалов в качестве пресс-композиций для горячего или холодного прессования.

В процессе горячего прессования при температуре не ниже 250°С или в процессе термообработки образцов, полученных холодным прессованием, происходит полное отверждение кремнийорганического полимера и материал переходит в неплавкое состояние. В дальнейшем при воздействии высоких температур прессованные образцы не деформируются и полностью сохраняют первоначальную форму, их усадка вплоть до температуры 700°С не превосходит 3%.

Прессованные образцы в зависимости от режимов прессования и термообработки обладают следующими прочностными характеристиками: предел прочности при статическом изгибе 100—400 кгс/см<sup>2</sup>, удельная ударная вязкость 3—6 кгс·см/см<sup>2</sup>. Таким образом, высушенные до постоянного веса пасты из органосиликатных материалов С-2 и Т-11 могут самостоятельно использоваться в качестве пресс-материалов для изготовления теплостойких электроизоляционных изделий различного назначения методом горячего прессования или холодным прессованием с последующей термообработкой.

Величина усадки в процессе отверждения разработанных заливочных композиций определяется содержанием в них летучих продуктов и максимальной температурой термообработки, при этом первый фактор имеет решающее значение. Пасты с содержанием летучих 4—10% дают усадку 3—8%; усадка композиций, высушенных до постоянного веса, составляет 1.5—3.5%.

Усадку паст в изделиях можно снизить путем уменьшения содержания летучих продуктов. Однако эта операция сопровождается уменьшением подвижности паст и ухудшением их технологических свойств. Более целесообразно проводить подпрессовку паст в процессе отверждения.

Подобный технологический прием ранее применялся при использовании органосиликатных материалов для герметизации нагревательных элементов (ТЭНов) [260]. Подпрессовка в процессе отверждения позволила получить прочную монолитную герметизирующую массу без раковин и трещин.

Отвержденная композиция должна обладать устойчивостью к воздействию температур до 300° С при сроке эксплуатации изделий в условиях максимальной температуры до 12 000 ч.

Проведено исследование разработанных паст методом термогравиметрического анализа и изучена их устойчивость к термоокислительной деструкции. На кривых ДТА паст С-2 и Т-11 отмечен эндотермический эффект при температуре 100—200° С, связанный с потерей массы, что обусловлено удалением толуола. Экзоэффекты при температуре 450° С и выше 550° С относятся к потере органического обрамления основной цепи полиорганосилоксана.

Потеря массы паст в области 200—450° С характеризует равномерное выгорание органических радикалов, связанных с кремнием основной цепи полиорганосилоксана. Прогрессирующая потеря массы выше 500° С совпадает с основным экзоэффектом процесса термоокислительной деструкции полимера.

Результаты термогравиметрического анализа близки для паст С-2 и Т-11 (рис. 49), что свидетельствует об одинаковом их поведении в процессе нагревания. Кривая ТГ для пасты С-2 имеет более плавный характер, а на кривой для Т-11 заметны два перегиба: при температуре 350—400° С и выше 500° С; указанные перегибы отвечают увеличению потерь массы за счет выгорания органической составляющей части (350—400° С) и термодеструкции полиорганосилоксана (500° С и выше). Величина потерь массы при температуре выше 500° С меньше у пасты Т-11, что указывает на ее повышенную термостабильность по сравнению с пастой С-2.

Потери массы характеризуют высокую устойчивость паст при температуре 300° С (рис. 50). Наибольшая потеря массы наблюдается в начальный период. Стабилизация пасты Т-11 происходит быстрее и заканчивается в течение 70 ч, в то время как период стабилизации пасты С-2 составляет 100 ч. Максимальные потери массы пасты С-2 составляют 15%, а пасты Т-11 — 13%. Паста Т-11

при 300° С более термостабильна. Еще более стабильна к термоокислительной деструкции паста Т-11, высушенная до постоянного веса при температуре 120° С. Период стабилизации составляет около 100 ч, максимальные потери массы не превышают 11 %.

В процессе изотермического нагревания паст при 400° С также наблюдается стабилизация веса. В этом случае период стабилизации веса пасты Т-11 значительно сокращается — до 20—25 ч.

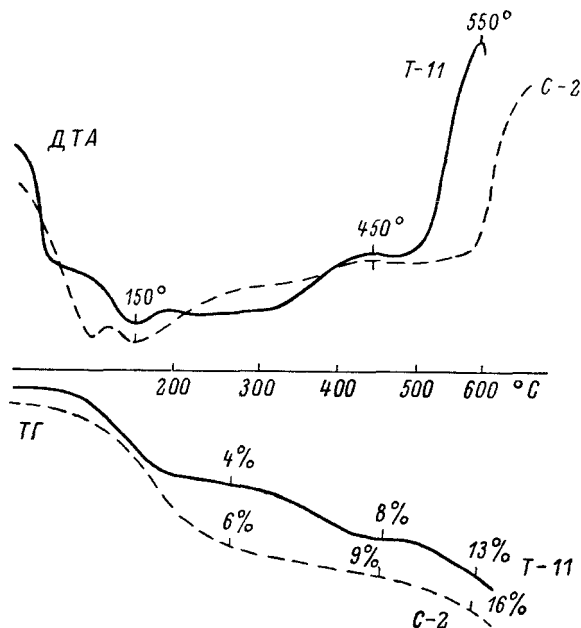


Рис. 49. Кривые ДТА и ТГ органосиликатных паст Т-11 и С-2.

Продолжительность стабилизации пасты С-2 составляет 200 ч. Наибольшие потери массы: 20% для пасты Т-11 и 29% для пасты С-2. При 400° С паста Т-11 обладает большей термоустойчивостью.

Легко деструктирующаяся часть полиорганосилоксана разрушается в течение 20—25 ч при 400° С, к этому же периоду заканчивается структурирование паст. Кремнийорганический полимер после удаления продуктов пиролиза легкодеструктирующейся части связующего чрезвычайно термостабилен. Паста в целом в дальнейшем не обнаруживает заметных потерь массы.

Иначе протекает термоокислительная деструкция пасты. У пасты С-2 деструктивный процесс растянут во времени, а его интенсивность в начальный период меньше, чем интенсивность

деструкции пасты Т-11. Значительная потеря массы говорит о том, что процесс термодеструкции связующего в пасте С-2 идет глубже, величина наблюдаемых потерь массы приближается к потерям, вычисленным исходя из состава пасты. В пасте С-2 при 400° С осуществляется глубокий процесс разрушения полимерной составляющей.

Порообразование в пасте С-2 при 400° С выше, чем при 300° С. Паста Т-11 после 400° С имеет небольшую пористость. Паста Т-11 в процессе испытаний практически не деформируется и не теряет первоначальной формы.

Были проведены также оценочные испытания устойчивости разработанных материалов и к резким перепадам температуры. Отформованные в виде гранул правильных размеров образцы паст С-2 и Т-11 отверждались при температуре 350° С в течение 3 ч, а затем подвергались испытанию на устойчивость к резким сменам температуры от -60 до +300° С и от +300 до -60° С. Все образцы паст выдержали не менее 10 циклов теплосмен. Разрушения или растрескивания образцов не наблюдалось. Таким образом, при резких колебаниях температуры в массе отвержденных паст возникают незначительные напряжения, не приводящие к нарушению монолитности.

Как было отмечено выше, одной из важных характеристик герметизирующих материалов является их монолитность и отсутствие поверхностных или сквозных пор. При наличии пористости на поверхность или в объем готового изделия из полимерного материала легко проникают влага и различные агрессивные вещества, вызывающие преждевременное разрушение изделия. Поэтому были проведены опыты по определению пористости разработанных органосиликатных паст. Пористость определялась по количеству воды, поглощенной при вакуумировании образцов паст известного веса и объема.

В результате экспериментов было установлено, что паста на основе материала Т-11 имеет небольшую пористость, зависящую от режима термообработки образцов. Высушенный при 120° С до постоянного веса материал имеет объемную пористость не выше 1.5—2.5%. После старения при 300° С в течение 100 ч пористость

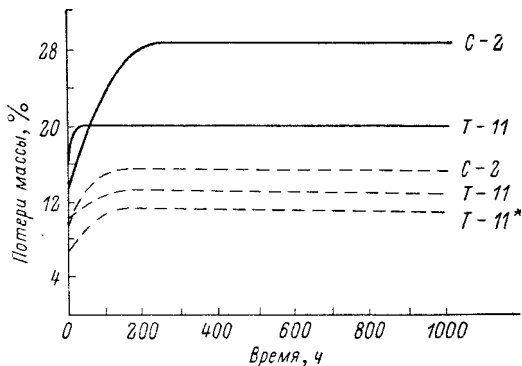


Рис. 50. Потери массы паст С-2 и Т-11 в процессе термоокислительной деструкции при температуре 300° С (пунктир) и 400° С (сплошн. линии).

Звездочкой отмечена паста Т-11, высушенная до постоянного веса при 120° С.



возрастает до 3.5—5.0 об.%, после 1000-часового старения при 400° С она составляет 4.5—6 об.%, а по истечении 750 ч пребывания образцов при 350° С в запаянной ампуле — 3.5—4.5 об.%. Пористость материала Т-11 носит поверхностный характер, поглощенная образцом вода полностью удаляется в течение 20—30 мин при 105—110° С.

Паста на основе органосиликатного материала С-2, высушенная до постоянного веса при 120° С, имеет пористость 6—8 об.%. Однако более высокая температура отверждения вызывает вспучивание материала и появление большого количества пор. При этом пористость образцов тем выше, чем выше температура испытаний.

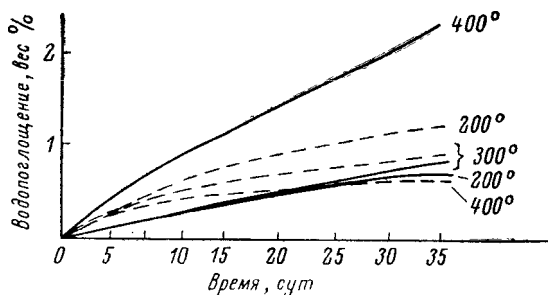


Рис. 51. Водопоглощение паст С-2 (сплошные линии) и Т-11 (пунктир) в зависимости от времени и температуры термообработки.

Она составляет 12—16 об. % для образцов, нагреваемых при 300° С в течение 1000 ч, возрастает до 19—21 об. % для образцов, прошедших испытания при 400° С в течение 1000 ч, и достигает 20—24 об. % после выдержки образцов в запаянных ампулах при 350° С в течение 750 ч. Поры проникают на значительную глубину пасты С-2; поглощенная образцом вода лишь с большим трудом удаляется при температуре 120—130° С.

Такая высокая пористость является серьезным препятствием для практического использования пасты С-2 в качестве высоко-температурного герметика. После отверждения получается материал, пронизанный развитой системой пор. Пористость уменьшает прочность материала, устойчивость к ударным и вибрационным нагрузкам, она способствует ускоренному разрушению герметизирующей массы и может быть причиной преждевременного выхода изделия из строя.

Определялось водопоглощение паст С-2 и Т-11 (отвержденных в течение 3 ч при различных температурах) в зависимости от продолжительности их пребывания в воде. Результаты показаны на рис. 51.

Водопоглощение пасты С-2, отвержденной при температурах 200, 300 и 400° С, характеризуется линейной зависимостью от времени. По истечении 35 сут испытаний образцы далеки от на-

сыщения. Водопоглощение пасты С-2 тем выше, чем выше температура термообработки. Отверждение при 200 и 300° С приводит к высокой гидрофобности и низкой пористости образцов. Влагопоглощение их за 35 сут не превышает 0.6—0.8 вес.%. При 400°С возрастает пористость пасты С-2 и уменьшается гидрофобность. Возрастает водопоглощение пасты (в течение 35 ч до 2.4 вес.%). Однако в этот период образцы еще далеки от насыщения.

Водопоглощение пасты Т-11 за тот же период не превышает 0.7—1.2 вес.%. Водопоглощение тем ниже, чем выше температура термообработки, так как отверждение при температуре 200—400° С не сопровождается заметным разложением полимерной части пасты Т-11 и гидрофобность ее практически не снижается. Образование пор в интервале 200—400° С в течение 3 ч не имеет места. Максимальное количество влаги в пасте, отвержденной при 400° С, не превышает 1.5—2.0 вес.%.

**Материалы ППС.** Для материалов этого типа подробно изучены электроизоляционные свойства. Электроизоляционные характеристики паст ППС определялись на металлических подложках в виде дисков, на которые наносились пасты. Термообработка образцов проводилась по режиму: подъем температуры от 20 до 270° С со скоростью 1—1.5° С/мин, выдержка при 270° С в течение 4 ч. Результаты измерений приведены в табл. 26.

Т а б л и ц а 26

Электроизоляционные свойства паст ППС

Паста	Тангенс угла диэлектрической потери	Диэлектрическая проницаемость	Удельное объемное сопротивление, Ом·см				Электропрочность, кВ/мм
			20° С	100° С	50-часовая выдержка при 40° С и 95—98% относительной влажности	70° С и 100% относительная влажность после термоциклирования	
ППС-13	0.02	5.7	5·10 <sup>14</sup>	3·10 <sup>14</sup>	5·10 <sup>12</sup>	1·10 <sup>13</sup>	11
ППС-17		3.7		5·10 <sup>14</sup>	4·10 <sup>12</sup>	2·10 <sup>13</sup>	15
ППС-18		4.5		2·10 <sup>13</sup>	2·10 <sup>13</sup>	2·10 <sup>13</sup>	16
ППС-20		4.6		5·10 <sup>13</sup>	4·10 <sup>13</sup>	4·10 <sup>13</sup>	14
ППС-21		3.8		5·10 <sup>13</sup>	4·10 <sup>13</sup>	3·10 <sup>13</sup>	13

П р и м е ч а н и е. Термоциклирование проводилось в интервале от — 60 до + 300° С с выдержкой при крайних температурах в течение 1 ч. Число циклов — 5.

Пасты ППС обеспечивают длительную защиту изделий при 300—350° С и обладают высокой стойкостью к резким температурным перепадам в интервале температур от —70 до +350° С, высокой водостойкостью, гидрофобностью. Покрытия из ППС выдерживают воздействие вибрации, вакуум 15 мм рт. ст., обладают хорошей адгезией к металлам, керамике и другим материалам.

**Материал АСН-6.** Как и другие органосиликатные материалы, в исходном состоянии представляет собой однородную суспензию

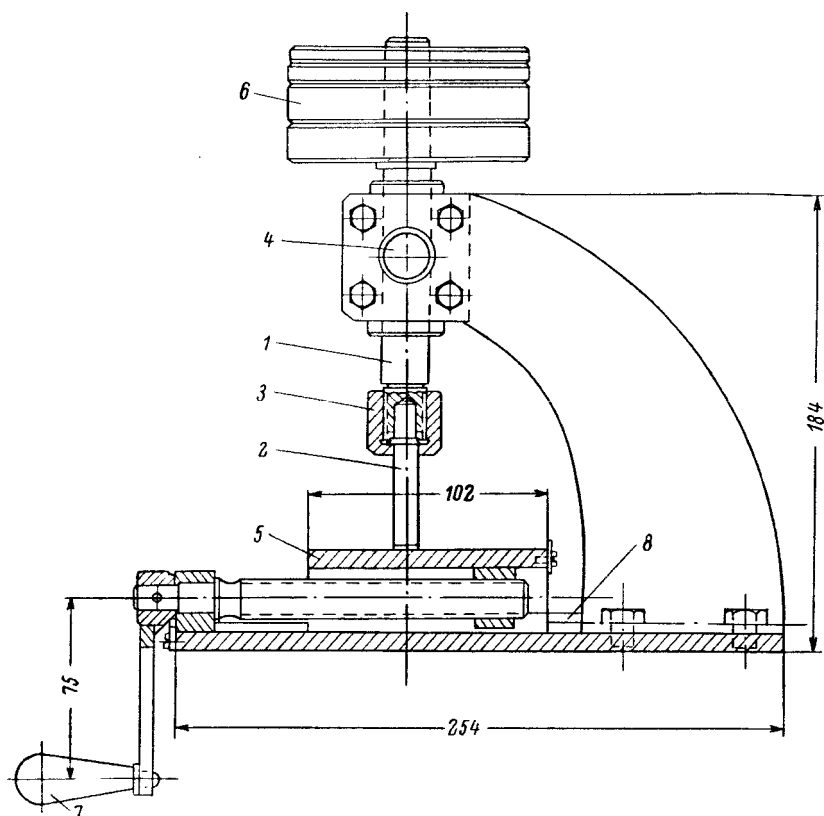


Рис. 52. Пресс-форма.

1 — подвижной стержень; 2 — пята с площадью поперечного сечения  $1 \text{ см}^2$ ; 3 — крепежная гайка; 4 — упорный винт; 5 — плита передвигаемая; 6 — грузы; 7 — ручка для передвижения плиты; 8 — направляющие салазки.

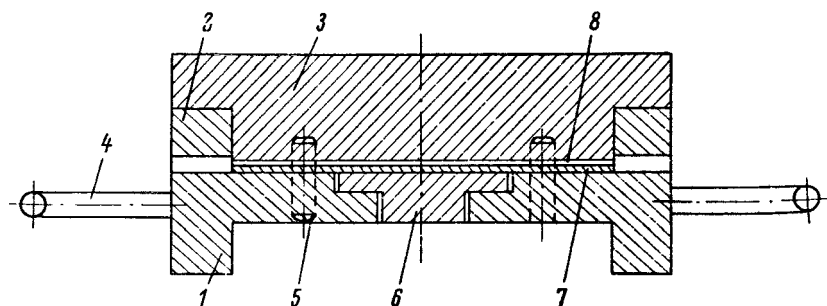


Рис. 53. Приспособление для опрессовки.

1 — плита; 2 — матрица; 3 — пуансон; 4 — ручка; 5 — колонка; 6 — выталкиватель; 7 — пластинка; 8 — прокладка.

силикатных и окисных компонентов в толуольном растворе полиорганосилоксанов. При удалении толуола материал переходит в пастообразное состояние с содержанием сухого остатка в пределах 80—88%. Сухой остаток определяют при температуре 120° С.

Получение покрытия из пасты производится следующим образом. На пластинки из дюралюминия или нержавеющей стали толщиной 1—1.5 мм размером 90×90 мм наносят слой пасты толщиной 0.3—0.9 мм с помощью пресс-формы (рис. 52). Обезжиренную пластинку 7 (рис. 53) закладывают в матрицу 2. На пластинку наносят пасту в количестве 30 г, а поверх пасты — прокладку 8 из триацетатной пленки. Затем в матрицу вставляют пуансон 3 и производят опрессовку под удельным давлением 8—12 кгс/см<sup>2</sup>.

Покрытие из пасты сушат по следующему режиму:

Выдержка на воздухе . . . . .	12 ч
Равномерный подъем температуры от комнатной до 120±10° С . . . . .	30 мин
Выдержка при температуре 120±10° С . . . . .	1 ч
Равномерный подъем температуры от 120 до 190±10° С . . . . .	30 мин
Выдержка при температуре 190±10° С . . . . .	2 ч 30 мин

Сушка до 120° С производится без удаления триацетатной пленки с покрытия, а сушка до 190° С — после удаления пленки. Для облегчения удаления пленки ее обильно смачивают ацетоном с помощью ватного тампона, дают набухнуть в течение 2—3 мин. В случае образования раковин на поверхности их затирают скальпелем, смоченным дибутилфталатом или толуолом.

Для определения завершенности отверждения образец помещают на плиту 5 (рис. 52), ослабляют упорный винт 4, вследствие чего подвижной стержень 1 с пятами 2 опускаются на образец до упора.

Пяту предварительно покрывают четырьмя слоями марли и смачивают путем окунания в этиловый спирт. Плиту с образцом перемещают относительно пяты до отказа в прямом и обратном направлениях. Число перемещений — 6. Определение проводят на двух параллельных образцах. Если процесс отверждения закончился, марля не окрашивается.

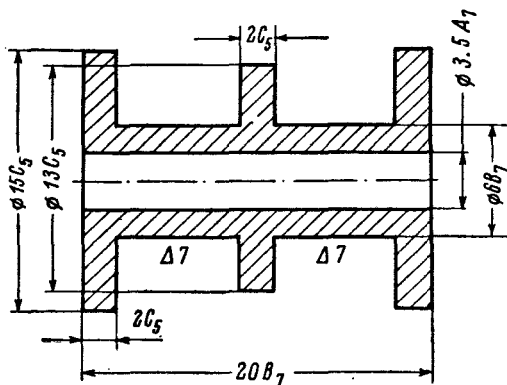


Рис. 54. Приспособление для определения прессовочных свойств паст.

Определение опрессовочных свойств пасты АСН-6 производится следующим образом: каркас из стали (рис. 54) опрессовывается этой пастой при удельном давлении 3—5 кгс/см<sup>2</sup>. После опрессовки заготовка должна иметь вид цилиндра с диаметром на 0.3—0.5 мм больше, чем диаметр торцов каркаса. При этом заготовка из пасты АСН-6 не должна иметь раковин и непропрессованных мест.

Ниже приводятся основные свойства отвержденной пасты АСН-6:

Диапазон рабочих температур, °С . . . . .	—60 ÷ +250
Стойкость к термоциклированию, циклы . . . . .	≥ 5
Удельное объемное сопротивление, Ом·см:	
при 20° С . . . . .	10 <sup>12</sup>
150 ± 5° С . . . . .	10 <sup>10</sup>
после выдержки при относительной влажности	
95—98% и температуре 40° С в течение 96 ч	10 <sup>9</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	10
Прочность на удар по прибору У-2, кгс/см . . . . .	40—50
Твердость по прибору М-3 . . . . .	0.5
Срок службы, ч . . . . .	10000

**Материал АС-2.** Режим формирования пасты АС-2 аналогичен режиму для паст ППС. Основные свойства отвержденного материала АС-2 приведены ниже:

Диапазон рабочих температур, °С . . . . .	—60 ÷ +300
Стойкость к термоциклированию, циклы . . . . .	≥ 5
Удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	1 · 10 <sup>12</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	< 10
Прочность на удар по прибору У-2, кгс·см . . . . .	40—50
Твердость по прибору М-3 . . . . .	0.5
Срок службы, ч . . . . .	10000

Результаты исследования свойств паст, полученных на основе органосиликатных материалов, их внедрение в ряде разработок дают основание рекомендовать эти пасты для опробования и внедрения в изделиях электронной техники.

## Глава 11

### ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наряду с материалами, герметизация изделий которыми осуществляется методами вихревого напыления или напыления в электростатическом поле, большое значение для радиоэлектроники имеют высокотемпературные клеи, а также материалы, покрытия из которых наносятся обычными методами лакокрасочной технологии.

Как было отмечено ранее, в качестве эмалей для герметизации элементов электронной техники в настоящее время нашли широ-

кое применение неорганические, органические и элементоорганические полимеры и материалы на их основе. Герметизация изделий возможна в этом случае двумя путями:

- а) применение системы защитных материалов, которые в комплексе дают покрытия, отвечающие требованиям эксплуатации;
- б) применение одного защитного материала, сочетающего в себе комплекс требуемых свойств.

Немаловажное значение для промышленности имеют и высокотемпературные клеи. Из зарубежных и отечественных клеевых материалов привлекают внимание цементы фосфатного твердения, среди которых необходимо выделить цементы специального назначения и алюмосиликатфосфатные цементы [279—282]. Эти цементы обладают высокой прочностью при сжатии, хорошей склеивающей способностью при нормальной и повышенных температурах (650—700° С), устойчивы к действию высоких температур, вплоть до 1200—1500° С.

Теплостойкостью выше 400° С обладают керамические клеи — фритты [283]. Эти клеи представляют собой композиции на основе высокоплавких окислов ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) и окислов щелочных металлов.

Клеи на основе неорганических соединений, являясь достаточно теплостойкими, обладают двумя основными недостатками:

- высокой температурой формирования клеевого шва;
- хрупкостью клеевого шва.

В последние годы разработаны связующие материалы на основе полимеров с ароматическими и гетероциклическими звеньями в основной цепи и на основе элементоорганических полимеров. Эти связующие материалы могут длительно работать при температурах 290—350° С и кратковременно при 480—540° С. Например, клей К-400, разработанный на основе эпоксикремнийорганической смолы Т-111 [284], обеспечивает теплостойкость клеевых соединений 300—320° С [285—288]. Клей ИП-9 (метилфенилполисилоксановая смола, модифицированная полиэфиром с добавкой отвердителя) выдерживает воздействие температур 300—400° С и используется для получения вакуумноплотных соединений в системах и приборах, работающих в условиях глубокого вакуума и повышенных температур [289]. Известны также кремнийорганические клеи КТ-0, ВКТ-3, выдерживающие кратковременный нагрев до 300° С [290].

На основе кремнийорганического связующего создан клей-герметик Ц-2-28, длительно работающий при 200—250° С [291]. В США разработаны клей-герметики RTV-106 и RTV-108 на основе кремнийорганического каучука, длительно выдерживающие воздействие температур до 315° С.

Теплостойкость, прочность и эластичность клеев значительно повышается при использовании полимеров с неорганическими главными цепями молекул, содержащих в силоксановой цепи атомы бора, титана и алюминия [292].

## Свойства органосиликатных покрытий

В качестве высокотемпературных защитных покрытий и клеев нами были использованы органосиликатные материалы. Покрытия из органосиликатных материалов имеют хорошую адгезию к различным поверхностям. После отверждения (максимальная температура 200—270° С) они обладают повышенной термостойкостью (длительно выдерживают воздействие температур 300—700° С), высокими электроизоляционными свойствами (удельное объемное сопротивление  $10^{12}$ — $10^{14}$  Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь 0.05—0.08, диэлектрическая проницаемость 3—7, электрическая прочность 10—50 кВ/мм), низкой теплопроводностью (коэффициент теплопроводности 0.3—0.5 ккал/м·ч °С), высокой механической прочностью, выдерживают резкие перепады температур: от —60 до +600° С. Покрытия из органосиликатных материалов устойчивы к условиям тропического климата, гидрофобны, морозо- и радиационностойки [293].

В настоящее время промышленностью выпускаются органосиликатные материалы групп: А, АС, В, ВН, Ц, П, ПФ, С, Т и др. В табл. 27 и 28 приведены основные свойства покрытий из указанных групп органосиликатных материалов. Характеристики получены для покрытий толщиной 100—150 мкм после их термообработки.

Т а б л и ц а 27

**Физико-механические свойства покрытий  
из органосиликатных материалов различных групп**

Группа	Прочность на удар по прибору У-2, кг·см	Твердость по прибору М-3	Эластичность по прибору шг-1, мм	Адгезия в кгс/см <sup>2</sup> после выдержки в течение 3 ч при		Коэффициент линейного расширения
				270° С	500° С	
А	40—50	0.5	3—5	40—45	—	—
АС	40—50	0.5	3—5	40—45	—	—
В	40—50	0.6	1—10	20—45	3.5	$(1.0—1.2) \cdot 10^{-6}$
ВН	35—50	0.7	1—5	18—20	5—10	$(1.5—2.0) \cdot 10^{-6}$
Ц	40—45	0.6	—	35—40	20—25	—
П	40—50	0.6	1—3	15—20	5—7	$(1.2—1.5) \cdot 10^{-6}$
С	45—50	0.6	1—5	30—35	1—2	—
Т	50	0.6	20	15—20	—	—
ПФ	50	0.6	5	30	3	—
ЭНБ	40—45	0.6	5	60	6	—
ВНВЛ	30	0.7	5	40	4	—
ТЭС	50	0.7	5	40	4	—

Характеристики ОСМ, выпускаемых промышленностью, позволяют, при тщательной отработке технологии, использовать эти материалы для защиты изделий электронной техники.

Так, материалы С-2Э, Т-11, В-58Э и ОСМ-38-V проверены на термостарение при температуре 250° С в течение 9000 ч; при этом электрические свойства их изменяются незначительно. Покрытия



Свойства покрытий из органосиликатных материалов различных групп

Группа ОСМ	Диапазон рабочих температур, °С		Удельное объемное сопротивление, Ом·см			Электричес- кая проч- ность при 15—35° С, кВ/мм	Диэлектри- ческая про- ницаемость	Тангенс угла диэлек- трических потерь	Коэффициент теплопровод- ности, ккал/м·ч·°С
	—	+	20° С	200° С	после выдержки при 95—98% относительной влажности				
А <sup>1</sup> АС В ВН Ц П С Т	}	350	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	10	3.0—3.5	0.01—0.02	0.6
		300—500	10 <sup>13</sup> —10 <sup>14</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>9</sup> —10 <sup>12</sup>	5—10	3.0—3.5	0.01—0.02	0.6
		500	10 <sup>13</sup>	10 <sup>10</sup>	—	5	3.2—3.4	0.03—0.05	0.3
		200—400	10 <sup>12</sup> —10 <sup>13</sup>	10 <sup>9</sup> —10 <sup>10</sup>	10 <sup>8</sup> —10 <sup>10</sup>	5—10	4.0—5.0	0.05—0.06	0.4
		600	10 <sup>12</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>9</sup>	5	3.2—3.4	0.05—0.06	0.5
		500	10 <sup>14</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>10</sup>	10	2.4—4.5	0.08—0.09	0.4
		500	—	—	—	—	2.0—5.0	0.05—0.7	0.6
ПФ ЭНБ ВНБЛ ТЭС	}	700	10 <sup>12</sup>	—	10 <sup>8</sup>	10	4.0—4.5	0.03—0.05	0.5
		700	10 <sup>14</sup> —10 <sup>15</sup>	10 <sup>12</sup> —10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>	10—20	5.0	0.05	0.5
		700	10 <sup>16</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	30	4.0	0.03	0.3
		700	10 <sup>16</sup>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>14</sup>	20	5.0	0.05	0.4
		500	10 <sup>16</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup>	30	3.0	0.02	0.3

Примечание. Для удельного объемного сопротивления и электрической прочности приведены наименьшие из полученных значений.

из этих материалов выдержали воздействие 98%-ной относительной влажности при температуре 40° С, пяти термоциклов в интервале температур от —60 до +300° С, морского тумана в течение 7 сут и солнечной радиации, плесневых грибов в течение 30 сут (с оценкой 0 баллов) и т. д.

Многие органосиликатные материалы могут быть использованы не только для получения покрытий, но и в качестве клеяющих, цементирующих и пропитывающих материалов.

**Материал ВН-30** [248, 24—296.] Покрытия из материала ВН-30 имеют ровную матовую поверхность, твердость по прибору М-3 0.5—0.6, прочность на удар по прибору У-2 40 кгс·см. Покрытия влагостойки (привес после длительного пребывания в среде с 98—100%-ной относительной влажностью 0.01%, после пребывания в воде — 0.07%).

Они выдерживают длительный (более 6000 ч) нагрев при 400—500° С и кратковременный нагрев (до 1 мин) при 2500—3000° С, многократные (25) перепады температур в диапазонах от —70 до +400÷500° С, воздействие 15%-ных растворов солей и неорганических кислот, 2%-ных растворов щелочей, воздействие в течение 12 500 ч, атмосферы, содержащей сернистый ангидрид (0.1—0.35 мг/м<sup>3</sup>), двуокись азота (0.15—1.12 мг/м<sup>3</sup>), хлор (0.004—0.067 мг/м<sup>3</sup>), аммиак (0.004—0.3), промышленную пыль (106—689 мг/м<sup>3</sup>) и др.

Покрытие из материала ВН-30 обладает следующими электроизоляционными свойствами:

Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	0.05
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	4—5
Удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	10 <sup>14</sup>
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	20—25

Покрытия из материала ВН-30 при длительном (2000—3000 ч) пребывании в атмосфере тропической влажности, пресной или морской воде почти не изменяют диэлектрических характеристик. Пленка из материала ВН-30 не отслаивается и не растрескивается под действием вибрации с ускорением до 75 g.

**Материал ВН-15.** Покрытия из этого материала обладают следующими свойствами:

Теплостойкость при 500—600° С, ч . . . . .	10000
Радиационная стойкость в плотных нейтронных полях при 10 <sup>13</sup> н/(см <sup>2</sup> ·с), ч . . . . .	5000
Удельное объемное сопротивление (в Ом·см):	
при 20° С . . . . .	10 <sup>14</sup>
600° С . . . . .	10 <sup>9</sup>
Пробивное напряжение, кВ/мм . . . . .	20

После 5000 ч радиационного облучения удельное объемное сопротивление, пробивное напряжение снижаются на один-два порядка. Покрытия такого типа обладают хорошей адгезией к металлам и их сплавам, керамике, стеклу и почти не изменяются при длительном воздействии нейтронного облучения. Они защищают

металл от коррозии в условиях 100%-ной относительной влажности (температура 40—50° С), а также в условиях паро-водяной среды при 150—200° С в течение 5000 ч [297].

**Материал В-58 [298—299].** Сочетание метилфенилированных полиорганосилоксанов с алюмосиликатами, магниевыми силикатами или массами на их основе позволило разработать и рекомендовать для радиоэлектронной промышленности высоконагревостойкие покрытия из материала В-58. Они характеризуются следующими свойствами:

Адгезия к металлам и керамике, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	20—25
Термостойкость до 500° С, ч . . . . .	15000
Стойкость к резким перепадам температур, циклы:	
—60÷+500° С . . . . .	50
20÷+500° С . . . . .	100
Удельное объемное сопротивление, Ом·см:	
при 20° С . . . . .	10 <sup>14</sup>
500° С . . . . .	10 <sup>10</sup>
после воздействия 98—100%-ной относительной влажности при 50° С . . . . .	10 <sup>12</sup>
Электрическая прочность при 20° С, кВ/мм . . . . .	25—30
Прочность на удар по прибору У-1А, кгс·см . . . . .	50
Эластичность по шкале ШГ-1, мм . . . . .	5
Твердость по прибору М-3 . . . . .	0.6
Механическая прочность (стойкость к вибрации в диапазоне частот 50—250 Гц с ускорением 15 g) . . . . .	выдерживают без разрушения слоя покрытия

Максимальная температура отверждения покрытий составляет 270° С при толщине слоя 150—200 мкм в течение 3 ч.

Влияние термоциклов в интервале температур от —60 до +300° С, воздействие 98%-ной относительной влажности, морского тумана и солнечной радиации на электрические характеристики покрытий из материала В-58Э представлены в табл. 23. Изменение электрических характеристик этих покрытий от времени термостарения при температуре 250° С показано в табл. 29.

Т а б л и ц а 29

Изменение электрических характеристик покрытий из материала В-58Э в процессе термостарения при 250° С

Время, ч	ρV, Ом·см	E <sub>пр</sub> , кВ/мм	Время, ч	ρV, Ом·см	E <sub>пр</sub> , кВ/мм
0	1·10 <sup>12</sup>	33	4500	5·10 <sup>14</sup>	20
500	2·10 <sup>14</sup>	22	5000	1·10 <sup>13</sup>	18
1000	3·10 <sup>13</sup>	22	5500	4·10 <sup>14</sup>	18
1500	5·10 <sup>13</sup>	20	6000	7·10 <sup>13</sup>	18
2000	3·10 <sup>14</sup>	20.5	6500	7.5·10 <sup>13</sup>	22
2500	5·10 <sup>14</sup>	—	7000	3.8·10 <sup>13</sup>	23
3000	1.6·10 <sup>14</sup>	—	7500	7.1·10 <sup>12</sup>	—
3500	5·10 <sup>14</sup>	—	8250	6.6·10 <sup>11</sup>	15
4000	5·10 <sup>14</sup>	20	8500	0.2·10 <sup>10</sup>	—
			8750	0.3·10 <sup>9</sup>	—

Комплекс проведенных испытаний позволяет рекомендовать материал В-58 в качестве термовлагоэлектроизоляционной защиты проволочных резисторов.

**Материал Ц-5 [4].** Рабочая вязкость материала Ц-5, измеренная по воронке ВЗ-4, находится в пределах 25—35 с. При нанесении материала пульверизатором расстояние краскораспылителя, настроенного на круглую струю, от покрываемой поверхности 200—300 мм. Двухслойное покрытие, отвержденное по режиму: подъем температуры от 20 до 270° С со скоростью 1—1.5 С°/мин с последующей выдержкой в течение 3 ч — обладает следующими свойствами:

Способность выдерживать без разрушения длительное воздействие температур 500—600° С, ч . . . . .	10000
Влагостойкость, проверенная в условиях относительной влажности 98—100% при температуре 50° С за 800 ч, % . . . . .	0.05
Водостойкость за 1500 ч, % . . . . .	0.07
Стойкость к термоударам, циклы:	
—60÷+600° С . . . . .	10
20—600° С . . . . .	100
Прочность на удар по прибору У-1А, кгс·см . . . . .	40
Удельное объемное сопротивление, Ом·см:	
при 20° С . . . . .	10 <sup>14</sup>
300° С . . . . .	10 <sup>13</sup>
400° С . . . . .	10 <sup>13</sup>
500° С . . . . .	10 <sup>10</sup>
после 50 ч воздействия 98—100%-ной относительной влажности	10 <sup>13</sup>
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°С):	
при 20° С . . . . .	0.5
200° С . . . . .	0.6

Материал Ц-5 был испытан как клей в условиях вакуума 4·10<sup>-6</sup> мм рт. ст. при температурах 430—460° С и показал хорошую стойкость при склеивании в различных сочетаниях молибденового стекла, меди, нержавеющей стали, молибдена.

**Материалы типа АС и их сочетания [295, 300].** Эти материалы представляют собой суспензии мелкодисперсных силикатов (асбест, слюда), окислов (окись хрома, двуокись титана и др.) в толуольных растворах полиорганосилоксанов. Покрытия из этих материалов формируются при максимальных температурах 250—270° С. Электроизоляционные свойства покрытий представлены в табл. 30.

**Модифицированные органосиликатные материалы (ВНВЛ-1, ВНВ-2, ТЭС-1А, ЭНБ-1А, ЭНБ-1кп, ВНБ-10/12, ПФ-59, ПФ-73, НО-49, Е-2).**

Введение органических добавок и окисных компонентов, способствующих переходу полимера в термореактивное состояние, позволяет получать покрытия с повышенной сплошностью, твердостью, эластичностью, адгезией и термостойкостью. В свою очередь такие свойства, как пористость, адгезия и термостойкость, влияют на изоляционные показатели покрытий. Материалы, в со-

**Изменение электроизоляционных свойств покрытий из материалов типа АС  
в результате воздействия влажной атмосферы и воды**

Покрытие	Удельное объемное сопротивление $\rho_v$ , Ом·см		Поверхностное сопротивление $\rho_s$ , Ом		Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-2}$ ) при частоте $10^3$ Гц		
	исходное	после воздействия 98%-ной относительной влажности	исходное	после воздействия 98%-ной относительной влажности	исходный	после воздействия 98%-ной относительной влажности	после воздействия воды
АС-1	$5 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{12}$	2.5	4.26	20.33
АС-4	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$	2.5	4.63	40.19
АС-8	$3.6 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{12}$	1.33	1.33	3.29
АС-9	$5 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$	0.99	2.94	16.7

Примечания. 1. Испытание на воздействие влажной атмосферы проводилось при  $60^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. 2. Воздействие воды проводилось в течение 2900 ч.

став которых введены силикаты и окислы элементов II—VI групп Периодической системы, за счет лучших физико-механических свойств при повышенных температурах (при условии чистоты вводимых компонентов) обладают более высокими электроизоляционными характеристиками по сравнению с другими органосиликатными материалами.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние на свойства полиметилфенилсилоксана (ПМФС) природы окисного компонента и его содержания в композициях ПМФС — окисел и ПМФС — силикат — окисел.

С помощью дифференциально-термического анализа показано, что деструкция полиметилфенилсилоксана в композиции полимер — окисел начинается при более высокой температуре ( $300\text{—}400^\circ\text{C}$ ), чем для чистого ПМФС ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ). В табл. 31 приведены потери массы у некоторых систем ПМФС — окисел при  $550$  и  $900^\circ\text{C}$ , а также температура начала процесса и температура, при которой деструкция ПМФС идет с максимальной скоростью.

Из данных табл. 31 видно, что при низком процентном содержании окислы ванадия, марганца и хрома повышают термическую устойчивость полимера, остальные же окислы при таком же наполнении увеличивают выход летучих продуктов деструкции. В композициях с 20%-ным содержанием окислов железа, титана и кобальта деструкция полимера замедляется.

Все без исключения окислы повышают начальную температуру и температуру деструкции с максимальной скоростью полимера на  $70\text{—}100^\circ\text{C}$ . Однако длительная термостойкость таких композиций не превышает  $350^\circ\text{C}$ ,

**Характеристики разрушения  
наполненного окислами полиметилфенилсилоксана**

Окисел	Содержание окисла, %	Потери массы, %		Температура, °C	
		550° C	900° C	начало разрушения	разрушение с максимальной скоростью
—	—	62.5	72	270	380
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	75.6	83	325	430
	20	35.6	60	400	590
TiO <sub>2</sub>	1	78	80.5	340	425
	20	41.5	63.0	370	480
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	68.3	83.2	280	450
	20	43.3	72	400	530
CaO	1	76	68.6	340	450
	20	81	82	320	440
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	38.5	63	390	398
	20	47.2	82	400	400
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	56.7	66.4	300	445
	20	66.6	100	350	500
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	37.4	59.2	345	480
	20	64.7	80.5	390	460

Одним из наиболее важных параметров, определяющих влияние окислов на свойства покрытий из ОСМ, является прочность сцепления их с защищаемыми поверхностями. С этой целью изучалась адгезия и когезия пленок полимера, наполненного различными окислами, к подложке из нержавеющей стали 1×18Н10Т (табл. 32).

Из данных табл. 42 видно, что адгезия ПМФС к подложке из нержавеющей стали с увеличением содержания окисла вначале возрастает, а затем, пройдя через максимум, либо уменьшается, как это имеет место в случае окислов ванадия, железа и кальция, либо практически остается постоянной (в присутствии окислов хрома, титана, марганца, никеля и кобальта).

Отмечено также, что увеличение процентного содержания окислов в полимере приводит к повышению термостойкости пленок, но снижает эластичность и прочность последних. Отрыв склеенных образцов с малым содержанием окисла проходил по границе металл—покрытие, а с большим содержанием — по покрытию.

Для изучения влияния окислов на свойства ОСМ проводились исследования на композициях полимер—силикат—окисел. Содержание окисла в этих композициях варьировалось в пределах от 1 до 20% при неизменном соотношении полимера и силиката,

Механические свойства пленок из полиметилфенилсилоксана, наполненного различными окислами

Исследования указанных композиций осуществляли методами дифференциально-термического анализа. На кривых ДТА (рис. 55) зарегистрированы экзотермические эффекты, связанные с деструкцией связующего и с превращениями неорганических компонентов. Термограммы исследуемых композиций имеют экзотермический эффект в области 350—700° С с максимумом около 600° С. Этот экзотермический эффект вызван термоокислительной деструкцией органического обрамления полиорганосилоксана, так как именно в этом интервале температур идет интенсивный отрыв органических радикалов от силоксановой цепи полимера. Изменение температуры начала потери веса образца можно объяснить влиянием окисла на процесс термодеструкции полиорганосилоксанового связующего.

Одновременно были исследованы прочностные характеристики клеевых соединений приготовленных композиций (полимер—силикат—окисел). Результаты испытаний на разрыв образцов до термостарения и после термостарения приведены в табл. 33. Композиции содержали полиметилфенилсилоксан и мусковит в весовом отношении 1 : 1. Окислы металлов вводились в различных количествах — от 1 до 20% к суммарному весу полимера и силиката.

После термостарения наиболее прочными оказались композиции с 10—20% со-

Твердость по прибору М-3

при содержании окисла в полимере, %

Предел прочности при разрыве, кгс/см<sup>2</sup>

Окисел

	Твердость по прибору М-3													
	Предел прочности при разрыве, кгс/см <sup>2</sup>					при содержании окисла в полимере, %								
	0.2	0.6	1	5	10	15	20	0.2	0.6	1	5	10	15	20
CaO	—	40	42	21	20	16	15	—	0.7	0.7	0.75	0.75	0.7	0.7
TiO <sub>2</sub>	53.2	54.2	60	58	58	50	50	0.75	0.75	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41.6	43.5	40	40	38	36	32	0.75	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53	54	50	45	50	50	50	0.75	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	50	50	50	45	45	45	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	47	45	35	30	30	30	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	48	48	48	45	45	42	0.75	0.75	0.78	0.8	0.8	0.8	0.8
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	49	50	50	43	45	44	0.75	0.75	0.75	0.8	0.8	0.8	0.8

Примечание. Измерения проводились после выдержки образцов при температуре 270° С в течение 3 ч.



держанием окислов железа, кобальта, титана, хрома, ванадия, марганца. Эти же композиции имели наилучшую укрывистость при нанесении.

Исследованы электроизоляционные свойства и определены потери в весе покрытий, полученных на основе кремнийоргани-

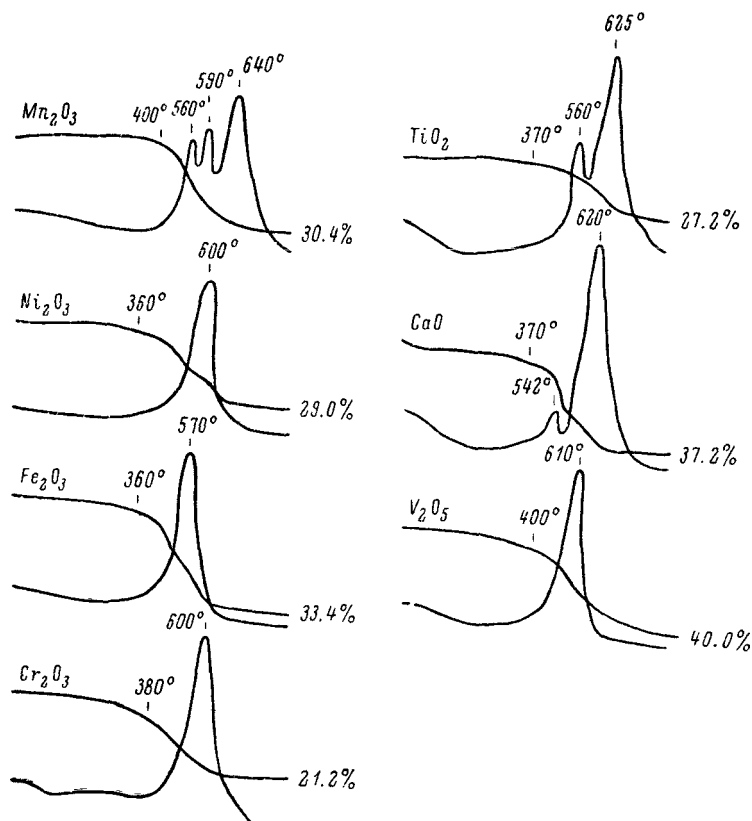


Рис. 55. Термогравиметрические кривые и кривые ДТА композиций ПМФС—силикат—окисел.

ческих связующих, наполненных силикатами и окислами. На рис. 56 показан характер изменения диэлектрических свойств и потерь массы у покрытия ЭНБ в зависимости от температуры.

Из рис. 56 видно, что падение электрического сопротивления (кривая 1) наблюдается при температурах, при которых происходит заметная термоокислительная деструкция полиорганосилоксана. При этих же температурах происходит наибольшее выделение летучих продуктов (кривая 2). При повторном нагреве материала падение сопротивления покрытия идет плавно (кривая 3),

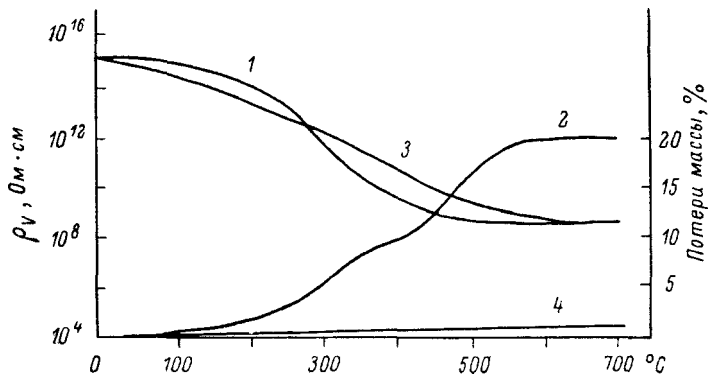
**Предел прочности при разрыве (в кгс/см<sup>2</sup>)  
композиционных материалов ПМФС—мусковит—окисел  
при 270° С (3 г), отвержденных**

Окисел	Содержание окисла, % на сухой остаток полимера							
	1		10		15		20	
	а	б	а	б	а	б	а	б
CaO	13	—	13	—	10	—	9	—
TiO <sub>2</sub>	54	—	52	—	50	—	50	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35	—	34	2	30	4	28	4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	—	45	1	44	1	42	1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54	—	53	1	47	2	46	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	—	32	3	32	3	30	3
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	—	44	2	47	2.5	32	2.5
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	—	48	—	44	1	44	1.5

П р и м е ч а н и е. а—до термостарения, б—после термостарения при 650° С (100 ч).

количество же летучих соединений снижается до 0.2—0.4% (кривая 4).

Установлено, что после термообработки при температуре 150° С количество летучих при последующем нагреве до 270° С



**Рис. 56. Изменение сопротивления изоляции (1, 3) и массы (2, 4) органосиликатного материала ЭНБ в зависимости от температуры.**

1, 2 — нагрев исходных образцов; 3, 4 — повторный нагрев.

не превышает 22%, а при нагреве до 900° С — 27%. Потери массы материала после старения при температуре 500° С практически не изменяются и составляет 0.04—0.1% (табл. 34).

Потери массы у органосиликатных покрытий при прокаливании в муфеле в течение длительного времени при 200° С показаны в табл. 35.

Т а б л и ц а 34

**Потери массы (в %) в зависимости от температуры термообработки у покрытий, обожженных при 900° С**

Температура, °С	ЭНБ-1А	ЭНБ-32	ВНВЛ-1
150	27	26.4	21.8
270	24.4	21.4	18.2
300	13.05	19.3	17
350	17.5	13	13.4
500	0.104	0.04	0.074

П р и м е ч а н и е. Покрытие термообработывали при каждом значении температуры в течение 3 ч.

Проведено исследование изоляционных свойств органосиликатных покрытий в зависимости от температуры. Изоляционные показатели замерялись на образцах покрытий, прошедших термообработку при 200° С в течение 1 ч в терморadiaционной печи. В табл. 36—38 представлены изоляционные и физико-механические свойства покрытий из исследованных материалов.

Т а б л и ц а 35

**Зависимость потерь массы (в %) ОСМ от времени старения при 200° С**

Материал	Время старения, ч							
	20	100	150	200	250	350	500	(...)
ЭНБ-1А	1.7	2.1	2.37	2.4	2.5	2.6	2.7	3.0
ЭНБ-32	1.8	3.0	3.34	3.5	3.9	4.3	5.1	6.5
ВНВЛ-1	2.8	2.2	2.9	3.4	3.7	4.1	4.9	6.0

Следует отметить, что у покрытий, термообработанных при 200° С в терморadiaционной печи, по сравнению с покрытиями, подвергнутыми «обычной» термообработке (270° С, 3 ч с подъемом 1—1.5° С/мин) повышается эластичность и прочность на удар, но в то же время падает прочность на разрыв клеевых швов, твер-

Т а б л и ц а 36

**Влияние температуры термообработки на твердость покрытий из ОСМ (по прибору М-3)**

Материал	Температура термообработки, °С						
	150	250	300	400	500	600	700
ЭНБ-1А	0.6	0.65	0.66	0.7	0.75	0.8	0.8
ВНВЛ-1	0.65	0.65	0.65	0.75	0.8	0.8	0.85

П р и м е ч а н и е. Покрытия термообработывали при каждом значении температуры в течение 3 ч.

**Физико-механические свойства покрытий из органосиликатных материалов  
до и после термостарения при 700° С в течение 6000 ч**

Покрытие	Твердость по прибору М-3		Прочность на удар по прибору У-1, кгс·см		Эластичность по прибору ШГ-1, мм	
	исходная	после термостарения	исходная	после термостарения	исходная	после термостарения
ЭНБ-1А	0.6	0.7	40—50	5—7	2	20
ВНВЛ-1	0.7	0.8	15—20	4—5	5	40
ВНВ-2	0.7	0.8	20—25	3	5	25
ВНБ-6	0.6	—	45	—	3	—
ВНБ-10/7	0.7	0.8	40	10	5	—
ВНБ-10/12	0.7	—	45	—	5	—
ТЭС-1А	0.7	—	50	—	5	—

дость и удельное объемное сопротивление во всем диапазоне температур. Из приведенных данных следует, что эта группа материалов может служить хорошим диэлектриком вплоть до температуры 700° С.

Т а б л и ц а 38

**Электроизоляционные свойства покрытий из органосиликатных материалов  
в зависимости от температуры**

Покрытие	Удельное объемное сопротивление, Ом·см				Электрическая прочность, кВ/мм			
	20° С	400° С	700° С	850° С	200° С	400° С	700° С	850° С
ЭНБ-1А	$4 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^8$	40	22	8	5
ВНВЛ-1	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$	36	14	3	25
ВНВ-2	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	32	11	6	3
ВНБ-6	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$	37	—	—	5.1
ВНБ-10/7	$3 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$	47	32	—	3.2
ВНБ-10/12	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^8$	46	30	—	4.1
ТЭС-1А	$2 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^8$	58	28	—	1.5

**П р и м е ч а н и е.** После пребывания покрытия в атмосфере 93—100%-ной относительной влажности при 40° С в течение 48 ч сопротивление снижается на 1—2 порядка.

Покрытия из этих материалов обладают хорошей адгезией к сталям, алюминий-магниевым сплавам, никелю, хрому, титану, керамике, а также к серебру и платине. Покрытия выдерживают без разрушений вибрацию с ускорением 1—15 g с частотой 10—2500 Гц, а также 10 термоударов от —60 до +650° С и обратно со скоростью 300—400° С/мин.

Одним из направлений улучшения физико-технических свойств покрытий из органосиликатных материалов является введение в систему полимер—силикат—окисел тонкодисперсных стекловидных добавок. Этим путем могут быть получены органосиликатные материалы, покрытия из которых по таким характеристикам, как температуростойкость, плотность, твердость и др., могут приравниваться к покрытиям из минеральных эмалей, причем довольно

выгодно отличаются от последних по технологичности переработки (низкая температура формирования).

В области температуры размягчения стекло будет уменьшать пористость покрытия, возникающую при термоокислительной деструкции полиорганосилоксана [201, 301], и реагировать с окислами и гидроксильными группами силикатов, образуя более плотное покрытие [254].

Возможность химического взаимодействия продукта термораспада полиорганосилоксана с размягченным стеклом обусловлена также и «активностью» самого стекла, которое при тепловой обработке претерпевает различные фазовые изменения. При совпадении «активных состояний» полимерного связующего и введенного стекла могут создаваться наиболее благоприятные условия для их взаимодействия.

Введение в состав органосиликатных материалов до 30% тонкодисперсного стекла обеспечивает повышение термостойкости покрытий на 200—500° С по сравнению с термостойкостью покрытий из органосиликатных материалов без стекла [256, 257]. Кроме того, материалы с добавкой стекла обеспечивают вакуумно-плотное склеивание металла, керамики, стекла в различных сочетаниях [255]. Покрытия из таких материалов обладают хорошей адгезией к различным поверхностям, имеют достаточно высокие электроизоляционные характеристики и являются вакуумностойкими при температурах 700—800° С. Тк-100 покрытий\* из таких материалов 500—800° С, в то время как Тк-100 покрытий лучших электроизоляционных силикатных стекломалеи 300—400° С [212].

При разработке органосиликатных материалов с добавками тонкодисперсных стекол были проведены исследования, характеризующие влияние природы стекла на свойства материалов. Применение методов химического дифференциально-термического и ИК-спектроскопического анализов позволило на примере обработки порошка боросиликатного стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  кремнийорганическими мономерными и полимерными соединениями установить, что при диспергировании стеклопорошка в среде полиорганосилоксана имеет место прививка полимера к поверхности частиц стекла за счет взаимной конденсации силанольных групп [302].

Исходя из того, что физико-механические свойства покрытий из органосиликатных материалов определяются составом и структурой исходных компонентов, а также фазовыми превращениями, происходящими при воздействии высоких температур, было проведено изучение влияния введенных стекол на изменение свойств системы полимер—силикат—окисел.

Эти исследования проведены на модельных органосиликатных композициях 21А, В-5, В-6, В-7, В-8 [212, 254, 255, 257, 302, 303]. В этих композициях было использовано боросиликатное стекло.

\* Тк-100 — температура, при которой  $\rho_v$  покрытия равно  $10^8$  Ом · см.

системы, указанной выше, в сочетании с различными силикатами слоистой структуры (мусковитом, хризотилowym асбестом, тальком). Процентное содержание введенного стекла в композициях варьировалось от 25 до 100% с соответствующим уменьшением количества силиката.

Образцы модельных композиций, термообработанные при температурах до 1000° С (с выдержкой в течение 6 ч после каждого повышения температуры на 100° С), подвергались дифференциально-термическому, масс-спектрометрическому, рентгенофазовому, электронно-микроскопическому, химическому анализам. Одновременно для этих композиций были определены электроизоляционные и некоторые физико-механические характеристики.

Кривые дифференциально-термического анализа исследованных композиций характеризуются экзотермическим эффектом в области температур 350—700° С. Потери массы композиций со слюдой мусковит (В) составляют 16—20%, с хризотилowym асбестом (ВА) — 22—25%, с тальком (ВТ) — 24—28%.

Полученные данные показывают, что в композициях с магnezияльными силикатами (ВА, ВТ) потери массы превышают таковые для композиций со слюдой (В). Этот факт может быть объяснен влиянием MgO, которая способна при повышенных температурах выступать в роли щелочного агента [304]. По данным химического анализа, максимальная убыль углерода отмечается в интервале 400—500° С (рис. 57).

На рис. 58 показана зависимость пористости органосиликатных композиций ВА от температуры обработки. Полученные данные показывают, что у композиций с введенным стеклом отмечается только одна область порообразования — в диапазоне 400—600° С с максимумом 25—30% при 500° С. (У материала В-58 в таких же условиях наблюдаются две области порообразования). Как было показано выше, в этом же диапазоне температур происходит наиболее интенсивно термическая деструкция полимера.

Кроме того, в этом же диапазоне температур отмечено увеличение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) термообработанных образцов, причем наибольшее значение  $S_{уд}$  наблюдается у композиций типа ВА. Повышение температуры обработки выше 600° С приводит к резкому снижению  $S_{уд}$ . Величина  $S_{уд}$  в этом случае достигает значений, отвечающих исходному состоянию (температура обработки 270° С в течение 3 ч) и даже меньших.

По данным электронной микроскопии было установлено, что взаимодействие размягченного стекла в композициях типа В происходит по поверхности частиц мусковита и сопровождается сглаживанием границы раздела пластин мусковита со стеклообразной фазой вплоть до 1000° С. Эти данные подтверждаются рентгенофазовым анализом. На рентгенограммах образцов, прокаленных при 900—1000° С, идентифицированы рефлексы ( $d/n=3.28; 2.96; 2.55 \text{ \AA}$ ), соответствующие межплоскостным расстояниям

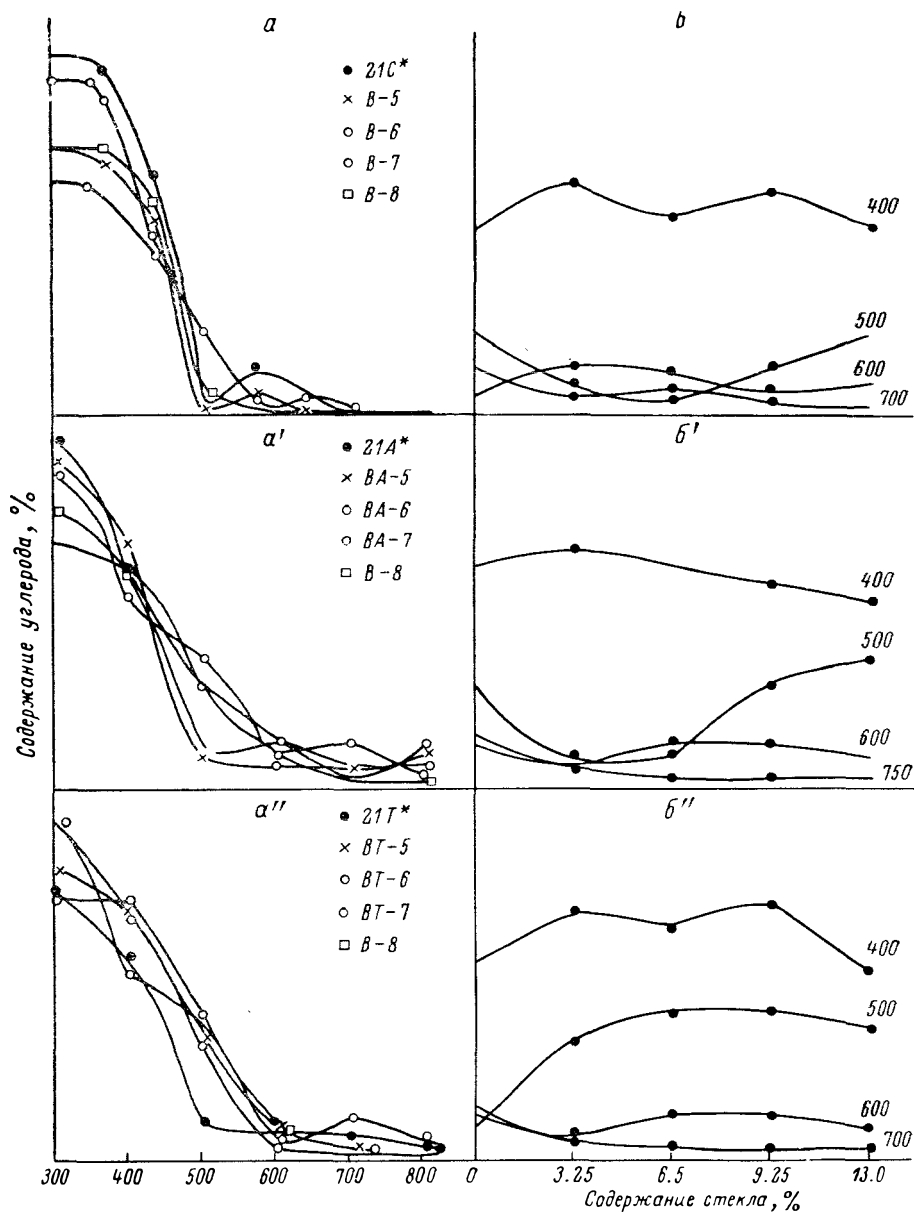


Рис. 57. Содержание углерода в различных модельных органосиликатных композициях в зависимости от температуры (a, a', a'') и от количества стекла, введенного в композиции 21C\* (b), 21A\* (b') и 21T\* (b'').



решетки мусковита. Кроме того, там же отмечены линии ( $d/n = 4.25; 4.08; 3.8 \text{ \AA}$ ), соответствующие низкотемпературным модификациям кремнезема.

Наиболее глубокие фазовые превращения, свидетельствующие о взаимодействии введенного стекла с твердым остатком системы полимер—силикат—окисел, имеют место в композициях типа ВА и ВТ. После термообработки при  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  образуется фаза бората магния  $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ( $d/n = 4.47; 2.58; 2.56 \text{ \AA}$ ).

Полученные результаты свидетельствуют об активности введенного стекла при температуре его размягчения. Таким образом, стекло, вводимое в состав органосиликатных материалов, является активным их компонентом от стадии изготовления материала ( $20\text{--}50^\circ\text{C}$ ) до температуры размягчения и плавления стекла.

Одновременно был проведен масс-спектрометрический анализ модельных композиций. Основными продуктами газовой выделения этих композиций являются:  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{D}_3(\text{l}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_3)$ ,  $\text{D}_4(\text{l}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4)$ .

Полученные результаты исследования легли в основу разработки новых органосиликатных материалов типа ПФ. Для разработанных органосиликатных материалов изучен ряд физико-технических свойств и определены некоторые области их практического использования.

Технология изготовления органосиликатных материалов ПФ аналогична описанной в работах [254]. Покрытия из материалов этого типа могут наноситься любым методом лакокрасочной технологии. Были изготовлены опытные партии материалов типа ПФ и изучены некоторые физико-технические свойства покрытий из них.

На рис. 59 показана температурная зависимость удельного объемного сопротивления ( $\rho_v$ ) покрытий из материалов типа ПФ. Приведенные данные показывают, что Тк-100 покрытий находится в пределах  $500\text{--}700^\circ\text{C}$ , что значительно превышает Тк-100 покрытий из силикатных стекломалей.

На рис. 60 показано изменение  $\rho_v$  покрытия из органосиликатного материала ПФ-59 в зависимости от температуры и времени термостарения при  $700^\circ\text{C}$ . Из полученных данных видно,

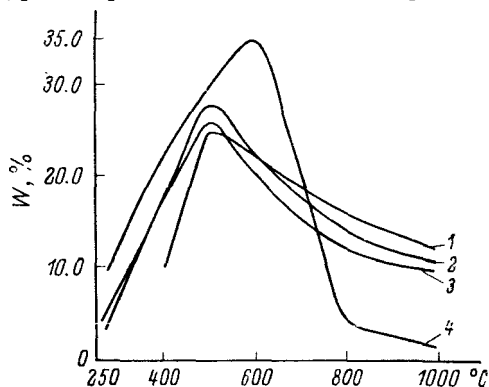


Рис. 58. Зависимость открытой пористости органосиликатных композиций ВА-5 (1) ВА-6 (2), ВА-7 (3) и В-8 (4) от температуры обработки.

что покрытия после термостарения при 700° С в течение 500—3000 ч обладают достаточно высоким значением  $\rho_V$ .

Электрическая прочность покрытий  $E_{пр}$  из этих материалов при 20° С составляет 25—30 кВ/мм, при 700° С — 2—7 кВ/мм. После термостарения при 700° С в течение 3000 ч  $E_{пр}$  покрытий

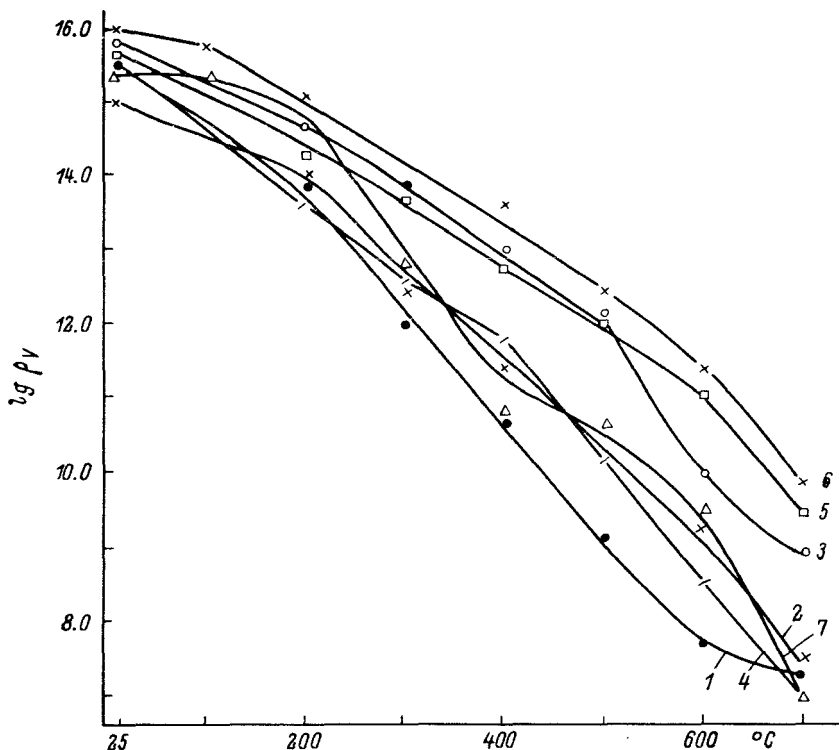


Рис. 59. Температурная зависимость  $\rho_V$  покрытий из органосиликатных материалов ПФ-1 (1), ПФ-1/22 (2), ПФ-1/22СЦ (3), ПФ-23 (4), ПФ-41 (5), ПФ-59 (6) и ПФ-73 (7).

для материала ПФ-59 находится в пределах 0.8—3 кВ/мм. При этом адгезия и твердость покрытия не нарушаются.

Для органосиликатных материалов ПФ-59, ПФ-73 исследована температурная зависимость коэффициента термического расширения (КТР). Было показано, что по величине КТР материал ПФ-59 близок к ковару (сплав 29НК), молибдену, стеклам С-48-3 и С-48-1, а материал ПФ-73 — к керамике 22ХС [116, 217, 301].

Значительный интерес представлял вопрос о поведении разработанных материалов типа ПФ в условиях вакуума при повышенных температурах. Материал ПФ-41 обеспечивает вакуумно-

плотное склеивание материалов с различными коэффициентами термического расширения при температурах от  $-196$  до  $+400^{\circ}\text{C}$  [117, 291, 307, 308], а материалы ПФ-59, ПФ-73 могут быть использованы как вакуумнстойкие для температур  $400-700^{\circ}\text{C}$  [291, 308].

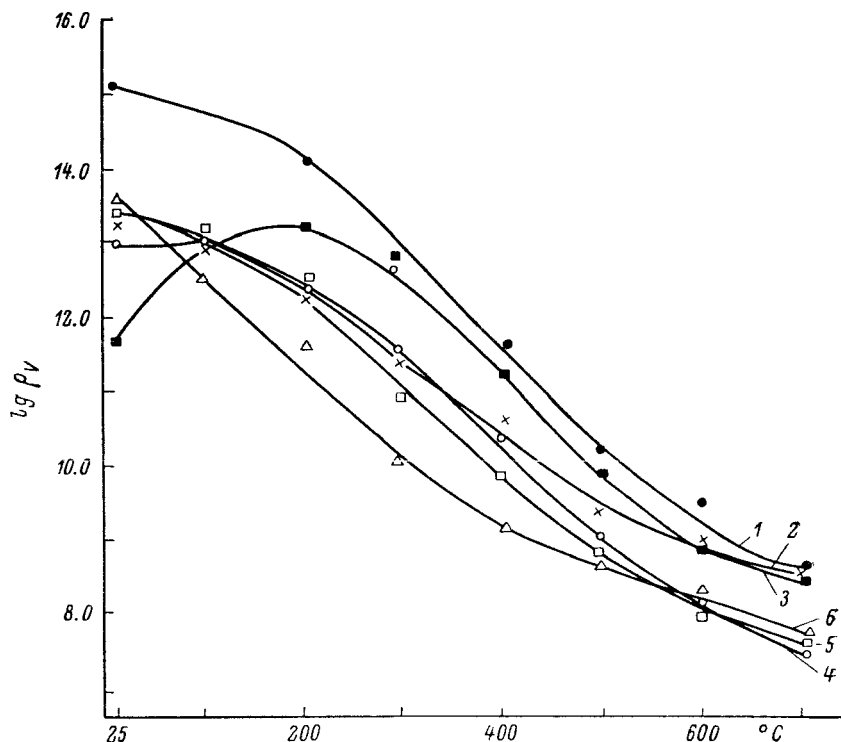


Рис. 60. Температурная зависимость  $\rho_V$  покрытия из материала ПФ-59 после термостарения при  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 500 (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2500 (5) и 3000 (6) ч.

Органосиликатные материалы ПФ-23, ПФ-41, ПФ-59, ПФ-73 были испытаны при склеивании металла, стекла, керамики в различных сочетаниях [301].

Материалом ПФ-23 были склеены пластины из стали 1X18H10T [305]. Ниже приведены результаты испытания прочности на сдвиг ( $\text{кгс/см}^2$ ) до и после термостарения при  $700^{\circ}\text{C}$  склеенных образцов:

Исходное состояние ( $270^{\circ}\text{C}$ , 3 ч) . . . . .	25
Выдержка при $700^{\circ}\text{C}$ :	
100 ч . . . . .	15
500 ч . . . . .	25
1200 ч . . . . .	30

Прочность при разрыве после термостарения при 700° С в течение 1200 ч составляет 37 кгс/см<sup>2</sup>. Увеличение прочности клеевого соединения после термостарения при 700° С может быть объяснено взаимодействием введенного стеклопорошка с твердым остатком полиорганосилоксана и силикатами системы.

Т а б л и ц а 39

**Предел прочности при разрыве клеевого соединения  
ковар—ковар в зависимости от температуры  
обработки (время термообработки 5 ч)**

Материал клея	Температура, °С	$\sigma_{\text{разр.}}$ кгс/см <sup>2</sup>
ПФ-41	300	86.5
	350	89.5
	400	73.2
	500	56.7
Меколь	300	18.0

Пр и м е ч а н и е. Разрушение клеевого соединения из ПФ-41 носит смешанный (когезионно-адгезионный) характер.

ПФ-41 был испытан для вакуумно-плотного склеивания материалов с различными коэффициентами термического расширения [255]. Данные табл. 39 показывают, что клеевые соединения из ПФ-41 имеют достаточно высокое значение  $\sigma_{\text{разр}}$  после выдержки при 300—500° С, в то время как  $\sigma_{\text{разр}}$  тех же образцов, склеенных клеем меколь, после термообработки при 300° С составляет лишь 18 кгс/см<sup>2</sup>.

Материалами ПФ-59, ПФ-73 были склеены образцы из ковара, меди, керамики, которые затем были термообработаны в вакууме при 700° С в течение 1 ч [254]. Получены следующие результаты испытаний предела прочности при разрыве  $\sigma_{\text{разр}}$  (в кгс/см<sup>2</sup>) склеенных образцов после указанной термообработки:

	ПФ-59	ПФ-73
Медь—медь . . . . .	40	57
Ковар—ковар . . . . .	76	56
Керамика—керамика . . . . .	67	125

Разработанные органосиликатные материалы ПФ нашли практическое применение в ряде отраслей техники. Материалами ПФ-1, ПФ-59 были защищены термоэлектродные провода микротермопар из хромоникелевых сплавов, а также из платины и ее сплавов для рабочих температур до 1500° С [255, 256]. Испытания показали, что покрытия из этих материалов обладают лучшими электроизоляционными свойствами, чем покрытия из алунда. Например, при 1500° С сопротивление изоляции из материала ПФ-59 составляет 6 Ком, а из алунда — 0.5 Ком.

Материалы ПФ-1/22, ПФ-1/22СЦ применены для крепления чувствительных элементов датчиков температуры, работающих

в вакууме ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.) при температурах от  $-196$  до  $500$ — $600^{\circ}\text{C}$  [217, 291, 303]. Датчики температуры, закрепленные этими материалами, выдержали комплекс температурных и климатических испытаний.

Противосублимационная защита теллуридов свинца и германия обеспечена покрытием на основе материала ПФ-23 [206, 207]. Термоэлементы на основе  $\text{PbTe}$  и  $\text{GeTe}$ , защищенные материалом ПФ-23, подвергались ресурсным испытаниям в условиях, близких к реальным условиям работы термоэлементов: температурный перепад  $200^{\circ}\text{C}$  ( $600$ — $405^{\circ}\text{C}$ ), среда — аргон, время испытаний  $1000$  ч. За время испытаний термоэды этих термоэлементов сохранялась стабильной, а сопротивление увеличилось на  $5\%$ . Контрольный образец без покрытия разрушился полностью после  $270$  ч испытаний.

Органосиликатные материалы не всегда удовлетворяют требованиям техники, так как для получения твердых ( $> 0.6$  отн. ед.), стойких к органическим растворителям покрытий требуется довольно значительное время отверждения ( $3$  ч с подъемом температуры  $1$ — $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , по программе) и повышенная температура ( $250$ — $300^{\circ}\text{C}$ ). Одним из возможных путей устранения вышеуказанных недостатков является полная или частичная замена полиорганосилоксанового компонента органосиликатных материалов полиорганосилазановым. Известно, что полиорганосилазаны при нанесении из растворов образуют на различных подложках блестящие твердые пленки, в которых при высыхании в результате взаимодействия с влагой воздуха силазановые связи полимера заменяются на силоксановые. Образующиеся при таком гидролизе—высыхании полиорганосилоксаны являются стабильными полимерами и обладают более высокими физико-механическими показателями по сравнению с полиорганосилоксанами, полученными обычными методами [306]. Например, твердость лаковой пленки на основе полидиметилфенилсилазана после воздушной сушки —  $0.7$  отн. ед., после  $2$  ч сушки при  $100^{\circ}\text{C}$  —  $0.81$  отн. ед.

В качестве добавок к органосиликатным материалам были испытаны следующие полиорганосилазаны: МСН-7 КТ-30, КО-960П, МФСН-5. Наиболее высокую теплостойкость имели материалы на основе смолы МФСН-5. В качестве полиорганосилоксанового компонента был испытан полиметилфенилсилоксан. На основе этого полимера получены покрытия, имеющие наиболее высокую твердость, теплостойкость и стойкость к действию спирто-бензиновой смеси.

Органосиликатный материал, имеющий в своем составе полидиметилфенилсилазан и полиметилфенилсилоксан, после термообработки при  $250^{\circ}\text{C}$  терморadiационным способом в течение  $20$  мин образует покрытие, имеющее высокую твердость ( $0.7$  по прибору М-3) и стойкость к действию спирто-бензиновой смеси. Пленки, полученные из ОСМ на основе полиорганосилоксанов, после термообработки по вышеуказанному режиму смываются спирто-бензиновой смесью.

Разработанный же материал ОСМ 5-9, также включающий полиорганосилазаны, превосходит другие ОСМ по стойкости к действию органических растворителей и в этом отношении приближается к полиэфиракрилатным эмалям, но значительно превосходит последние по нагревостойкости. Он не уступает по своей нагревостойкости кремнийорганическим эмалям (например, КО-89) и превосходит последние по твердости, влагостойкости и стойкости к растворителям. Преимущество органосиликатного материала ОСМ 5-9 и в его технологических особенностях. Он легко затвердевает на воздухе после удаления растворителя и обеспечивает электрическую прочность изоляции более 500В при толщине не свыше 80 мкм; обладает хорошим «разливом», что позволяет получать толстые ровные пленки за один прием. Последую-

Т а б л и ц а 40

**Физико-механические свойства эпоксидной, полиэфиракрилатной, кремнийорганической эмалей и ОСМ 5-9**

Показатели	Эмаль ЭП-921	Эмаль ПЭ-922	Эмаль КО-89	Материал ОСМ 5-9
Электрическая прочность, кВ/мм (ГОСТы 6433-65 и 2256-59)	—	—	12.5	18.4—21.0
То же после воздействия 98%-ной относительной влажности	—	19.3	8.5	10.2—15.5
Удельное объемное сопротивление, Ом·см (ГОСТы 2256-59 и 6433-65)	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{13}$ — $1.5 \cdot 10^{15}$	$4.5 \cdot 10^{15}$	$3.3 \cdot 10^{13}$ — $2.8 \cdot 10^{15}$
То же после воздействия 98%-ной относительной влажности	—	$5 \cdot 10^{12}$ — $1.2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{11}$ — $2 \cdot 10^{12}$	$2.56 \cdot 10^{12}$ — $1.2 \cdot 10^{15}$
Твердость по М-3 (ГОСТ 5233-50)	0.75	0.65—0.69	0.57	0.67
Прочность на удар, кгс·см <sup>2</sup> (ГОСТ 4765-59)	50	50	50	50
Длительная нагревостойкость (ГОСТ 10518-63)	—	200° С, 10000 ч	300° С, 5000 ч	300° С, 15000 ч
Стойкость к резкому перепаду температур на резисторах типа МТ-26т (от —60 до 200° С) и С2-6 025 Вт (от —60 до +300° С)	—	Отсутствие трещин	—	—
Водопоглощение, % (ГОСТ 10315-62)	1.52	1.44—1.45	1.61—1.74	0.73—0.75
Спирто-бензиностойкость	Устойчива	Устойчива	Неустойчива	Устойчив
Эластичность, мм (ГОСТ 6806-53; шкала НИИЛКа)	—	1	3—5	3—5

Примечание. Воздействие 98%-ной относительной влажности проводилось при 40° С в течение 96 ч.

Т а б л и ц а 41

**Зависимость твердости покрытий ОСМ ВН-300Х/10 и ВН-30ДТОХ от содержания в них лака МСН-7**

Количество лака МСН-7, вес. %	Относительная твердость покрытий по прибору М-3 после 2-суточной выдержки при 20° С	
	ВН-300Х/10	ВН-30ДТОХ
0.0	0.08	0.14
5.0	0.12	0.30
10.0	—	0.43
15.0	—	0.45
20.0	0.17	0.41
25.0	—	0.36
30.0	0.30	0.32

щие слои покрытия могут наноситься на предыдущие после 15—20-минутной воздушной сушки.

Данный материал был создан для защиты пленочных резисторов с нагревостойкостью до 300° С в течение 10 000 ч в сочетании с повышенной твердостью и стойкостью к действию спирто-бензиновой смеси и ультразвука.

Вследствие хорошей нагревостойкости и универсальности свойств созданный материал может быть рекомендован для использования в разработках новых изделий электронной и радиотехнической промышленности. В табл. 40 представлены физико-механические свойства некоторых эмалей и материала ОСМ 5-9.

Недостатком материалов, содержащих в своем составе органосилазанные и органосилоксанные полимеры, является небольшое время живучести, склонность к желатинизации. Это объясняется тем, что полиорганосилазаны являются довольно активным катализатором отверждения полиорганосилоксанов. Особенно эффективным в этом отношении является лак МСН-7. Например, как видно из данных табл. 41, после введения в материалы ВН-300Х/10 и ВН-30ДТОХ лака МСН-7 твердость покрытий из этих материалов значительно повышается. (После выдержки в течение 4 сут при комнатной температуре покрытия из этих материалов с добавками 15% лака МСН-7 имели относительную твердость 0.5).

Материалы, имеющие в своем составе только полиорганосилазаны, по своей жизнеспособности значительно превосходят материалы на основе сочетания полиорганосилазанов и полиорганосилоксанов. Практически жизнеспособность таких органосилазанных материалов определяется жизнеспособностью лака (т. е. не менее 6 мес). Однако для этих материалов характерна высокая хрупкость. Поэтому в качестве наполнителя можно применять только такие силикаты, которые снижают внутренние напряжения материалов.



С учетом вышесказанного был получен материал ОСМ НО-49, который имел следующие свойства:

Относительная твердость по прибору М-3 после 24-часовой выдержки при 20° С . . . . .	0.7
Длительная теплостойкость (отсутствие растрескивания) при 400° С, ч . . . . .	500
Стойкость покрытий к резкому перепаду температур (от -60 до +200° С), циклы . . . . .	3
Электрическая прочность, кВ/мм . . . . .	11.0
Удельное объемное сопротивление, Ом·см . . . . .	$1.5 \cdot 10^{15}$
То же после 500 ч термостарения . . . . .	$3 \cdot 10^{13}$

Направленное варьирование компонентов, составляющих органосиликатные материалы, позволило создать материалы, проявляющие специфические свойства. ОСМ Е-2 представляет собой некоторую разновидность обширного класса органосиликатных материалов. Основная особенность этого материала заключается в том, что составляющими его компонентами являются мелкодисперсные (менее 10 мкм) силикаты и окислы, что создает возможность получить тонкодисперсную суспензию. Благодаря этому получается ОСМ, имеющий хорошую пропитывающую способность. Материал Е-2 обеспечивает получение тонких светопрозрачных слоев покрытий или склеивающего слоя (коэффициент преломления компонентов, составляющих материал, не превышает 1.5); имеет хорошую адгезию к стали (ст. 3 и нержавеющей стали), алюминию, вольфраму и другим металлам, стеклу, керамике и т. д.; обладает высокой теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

Пленки из материала Е-2 высыхают до состояния «сухой от пыли» на воздухе за 10—15 мин. Для полного отверждения покрытий необходимо или температурное воздействие, или введение катализатора.

Покрытия из материала Е-2 имеют твердость по прибору М-3 0.7; эластичность по прибору ШГ-1 1 мм, адгезию, определенную по методу решетчатых надрезов (ГОСТ 15140-69), 1 балл. Электроизоляционные свойства покрытий из материала Е-2:

Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см:	
$\rho_{V_{20^\circ}}$ . . . . .	$10^{12} - 10^{15}$
$\rho_{V_{280^\circ}}$ . . . . .	$10^{10}$
Электрическая прочность $E_{пр}$ , кВ/мм . . . . .	30—50

Термогравиметрические исследования этого материала в среде воздуха показали, что в интервале температур 20—250° С потери массы незначительны (~1%). Начиная с 250° С скорость потерь массы заметно увеличивается. Однако даже при температуре свыше 400° С убыль массы составляет менее 20%, в то время как при 250° С капрон выгорает на 55.5%, полистирол на 65%, глифталевая смола на 93.4%, эпоксисмолы на 23%. При 350° С органические смолы выгорают на 70—99% [307].

Основываясь на перечисленных выше свойствах, авторы [308] рекомендовали подвергнуть материал Е-2 испытаниям в различных условиях и изделиях. В качестве покрытия ОСМ Е-2 был применен для улучшения электрической изоляции шинопроводов, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности. Испытания, проведенные по ГОСТу 2933-65, показали, что величина пробивного напряжения после выдержки окрашенных образцов в гидростате с относительной влажностью  $96 \pm 3\%$  в течение 2 сут не изменилась в сравнении с исходными значениями, не произошло снижения этой величины и при проведении испытаний непосредственно в воде [309]. Покрытия на основе материала Е-2 выдерживают в течение 1 мин напряжение более 2.5 кВ, при плавном подъеме напряжения пробой наступает при 5—6 кВ.

Определялась возможность упрочнения стекла без потери его светопрозрачности путем нанесения покрытия из материала Е-2. Температура колбы лампы, на которую было нанесено покрытие, равнялась 200—250° С. По световому потоку лампы соответствовали ГОСТу 2239-70, спад светового потока в течение 330 ч был менее 9%, при допустимых по ГОСТу 15%. При этом обеспечивалась нормальная работа ламп при давлении наполняющего газа до 2000 мм рт. ст. Такое давление позволяет увеличить срок службы ламп не менее чем на 20%. В связи с этим данный материал может быть рекомендован для упрочнения стеклянной изоляции микропроводов, применяемых в электронной технике.

Покрытия из материала Е-2 использовались также для защиты металлических поверхностей, испытывающих циклические термоудары в следующем режиме: нагрев за 1 с до 350° С и охлаждение за 1 с до 40° С. Хорошие механические и защитные свойства покрытий сохранялись в течение 30 000 циклов испытаний. Проверялась стойкость пленок из Е-2 при термоударах от —60 до +300° С. Материал выдерживает не менее 5 циклов испытаний.

В качестве клея ОСМ Е-2 был использован при склеивании металлической пластины с керамической подложкой для изготовления датчиков. Проводимые температурные испытания клея показали, что обугливание склеивающего слоя начинается при 400—500° С. Прочность клеевого соединения стальных пластин при сдвиге была определена равной 52.6 кгс/см<sup>2</sup> при 23° С. Прочность клеевого соединения стальных образцов при отрыве при 23° С 46.2 кгс/см<sup>2</sup>. Материал Е-2 образует очень тонкий склеивающий слой (6—10 мкм), имеет большую жизнеспособность (более 24 ч) и является технологичным.

## Формирование покрытий из органосиликатных материалов

В связи с тем что полное отверждение полиорганосилоксанов происходит при температурах не ниже 150° С, формирование пленок из ОСМ, приготовленных на полиорганосилоксановом свя-

зующем и активных наполнителях, обычно проводят путем термообработки при 150—270° С. Перед термообработкой покрытие должно быть высушено на воздухе в течение 20—60 мин. Подъем температуры проводится со скоростью 1—1.5° С/мин.

Снижение температуры отверждения органосиликатных материалов осуществляется следующими путями:

- каталитическое воздействие;
- предварительная химическая модификация поверхности силикатных компонентов;
- развитие поверхности наполнителей (применение высокодисперсных силикатов и окислов);
- применение в качестве связующего кремнийорганических полимеров, способных отверждаться при низких температурах.

Использование одного или нескольких из перечисленных способов позволяет снизить температуру отверждения покрытий из ОСМ на 50—200° С [246]. Например, при использовании тетрабутоксититана и полибутилтитаната в качестве катализаторов отверждения материалов типа ПФ температура формирования покрытий составляет 100—150° С, что на 100—150° С ниже температуры термообработки этих материалов без катализаторов. 2—2.5% (от сухого остатка материала) этих же катализаторов снижает температуру формирования покрытий из материала В-58 с 270 до 120—150° С.

Материалы типа ВН-30 отверждаются при комнатной температуре в присутствии 1—1.5% тетрабутоксититана или полибутилтитаната, а также 0.3—1% гексаметилендиаминотриэтоксисилана (АГМ-3). Материалы типа ЭНБ формируются на холоду при использовании в качестве отвердителей 0.3—5.0% АГМ-3 или фениламинометилметилдиэтоксисилана (АМ-2). Отвердители АГМ-3 и АМ-2 могут быть использованы для холодного отверждения материалов типа ВНВЛ и ВНБ.

Использование мелкодисперсных наполнителей при приготовлении материала Е-2, а также введение в его состав отвердителя снижает температуру формирования вплоть до комнатной и сокращает время сушки. Температура отверждения ОСМ на основе полиорганосилазанов ниже температуры формирования ОСМ на полиорганосилоксанах на 150—200° С.

Таким образом, разработанные органосиликатные материалы рекомендуются в качестве покрытий для изделий электронной техники, которые эксплуатируются при высоких температурах в условиях воздействия повышенной влажности, плесневых грибов, резких перепадов температур, ионизирующих излучений, солнечной радиации и т. д.

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Для современной промышленности, использующей проволочные резисторы, характерным является требование уменьшения их габаритов, что приводит, как правило, к повышению температуры собственного нагрева резисторов во время работы. Одновременно выдвигаются требования расширения допустимого диапазона рабочих температур окружающей среды в сторону как низких, так и высоких температур.

В новых разработках [311] ставится задача создания резисторов, обладающих высокой влагостойкостью, способностью работать в жестких условиях тропического климата, стойкостью к воздействию радиационных излучений.

Для обеспечения высокой эксплуатационной надежности проволочных резисторов необходимо провод намотки и контактный узел защитить от проникновения влаги, механических повреждений, воздействия химически активных компонентов окружающей среды.

В качестве защитных покрытий проволочных резисторов используются различные компаунды, масляные или нитроэмалевые пленки, стеклоэмали, защитные чехлы (пластмассовые, керамические, металлические и др.). Все эти материалы, как отмечалось ранее, обладают целым рядом недостатков. Дальнейшее улучшение качественных характеристик резисторов требует применения более термостойких материалов, используемых для защитного покрытия.

Большая перспектива открывается в использовании для этих целей органосиликатных материалов. В настоящее время эти материалы нашли большое применение в качестве защитных покрытий проволочных резисторов как прецизионных, так и нагрузочных. Это объясняется высокими техническими параметрами органосиликатных материалов: по термостойкости они значительно превосходят известные органические материалы; они влагостойки, способны работать в условиях сухого и влажного тропического климата, радиационностойки, устойчивы против воздействия плесневого грибка.

В ближайшем будущем следует ожидать значительный рост применения этих материалов в радиоэлектронной промышленности. Ниже рассматриваются вопросы применения органосиликатных материалов в качестве защитных покрытий для некоторых видов проволочных резисторов.

## Технические характеристики проволочных резисторов с защитным покрытием из органосиликатных материалов

В целях дальнейшего повышения качества проволочных резисторов были разработаны резисторы с покрытием из органосиликатных материалов (точные проволочные резисторы ПКВ, С5-7 и др., проволочные нагружаемые резисторы С5-10, С5-21, С5-35, С5-36, С5-37 и др., переменные ППБ, ППБЕ и др.). Ниже

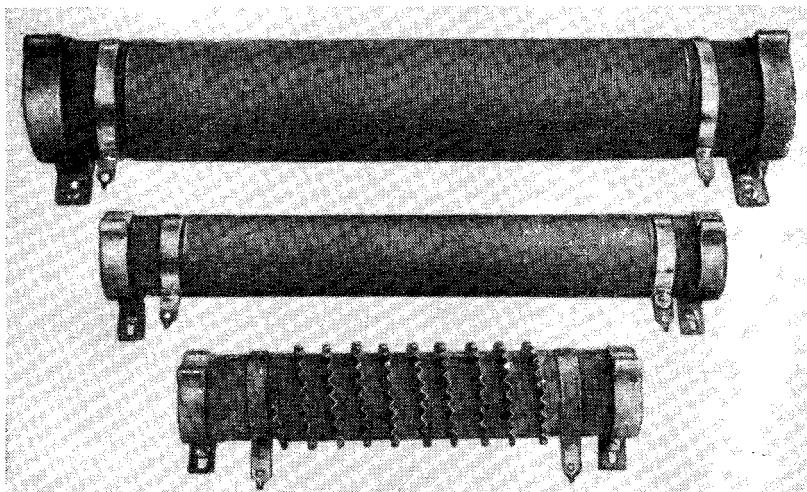


Рис. 61. Резисторы С5-10.

приводятся некоторые технические характеристики разработанных резисторов [11, 310].

**Резисторы С5-10** (рис. 61) — нагружаемые. Изготавливаются с мощностью рассеяния 160, 250 и 500 Вт. Удельная мощность рассеяния составляет 0.7 Вт/см<sup>2</sup>. Габаритные размеры резисторов С5-10 приведены в табл. 42.

Т а б л и ц а 42  
Габаритные размеры резисторов С5-10  
с толщиной стенки трубки 5 мм

Мощность, Вт	Длина	Диаметр
	мм	
160	220	45
250	330	45
500	420	70

Резисторы предназначаются для эксплуатации в условиях:

- интервал температур от  $-60$  до  $+155^{\circ}\text{C}$ ;
- тропическая влажность;
- вибрация в интервале частот от 10 до 1000 Гц при ускорении 10g; ударные нагрузки с ускорением до 150g при общем количестве ударов 4000.

В качестве защитного покрытия использованы органосиликатные материалы ВН-15 и В-58.

**Резисторы С5-21.** Выпускаются мощностью 3, 7, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100 Вт. Предназначаются для работы в следующих условиях:

- интервал температур от  $-60$  до  $+155^{\circ}\text{C}$ ;
- относительная влажность воздуха 98% при температуре  $40^{\circ}\text{C}$ ;
- атмосферное давление до 5 мм рт. ст.;
- вибрация в диапазоне частот от 5 до 2000 Гц с ускорением до 15 g; ударные нагрузки с ускорением до 150 g и числом ударов до 4000; линейное ускорение не более 100 g.

Могут эксплуатироваться в условиях сухого и влажного тропического климата.

Срок службы резисторов не менее 5000 ч. В качестве защитного покрытия применены органосиликатные материалы ВН-15 и В-58.

**Резисторы ОПЭВЕ-Т.** Серийные проволочные резисторы ОПЭВЕ, установленные в аппаратуре, эксплуатирующейся в странах тропического климата, имели недостаточную надежность: отмечались случаи выхода резисторов из строя как при эксплуатации, так и при хранении в условиях тропиков. Резисторы проволочные тропикоустойчивые ОПЭВЕ-Т представляют собой конструктивный вариант резисторов ОПЭВЕ, доработанных до требований эксплуатации в условиях тропического климата. Повышение влагостойкости обеспечивается нанесением на поверхность стекломали резисторов дополнительного защитного слоя из органосиликатного материала А-5. Резисторы ОПЭВЕ-Т могут выдерживать воздействие следующих факторов:

- относительная влажность воздуха 95—98% при температуре  $40\pm 2^{\circ}\text{C}$  (длительно), пыль, дождь, иней и дождь, морской туман, солнечная радиация;
- плесневый грибок при температуре до  $30\pm 2^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности до 95—98%.

**Резисторы С5-7** (рис. 62, 63) — постоянные. Изготавливаются в металлических корпусах; номинальная мощность рассеяния 25 и 50 Вт. Габаритные размеры резисторов С5-7 в сравнении с равноценными по мощности остеклованными резисторами ПЭВ меньше примерно в 2 раза, а вес в 3 раза. Резисторы имеют повышенную мощность рассеяния с единицы объема. Например, удельная мощность рассеяния с единицы объема у резисторов С5-7 мощностью 25 Вт составляет 5,7 Вт/см<sup>3</sup>, а у резисторов ПЭВ



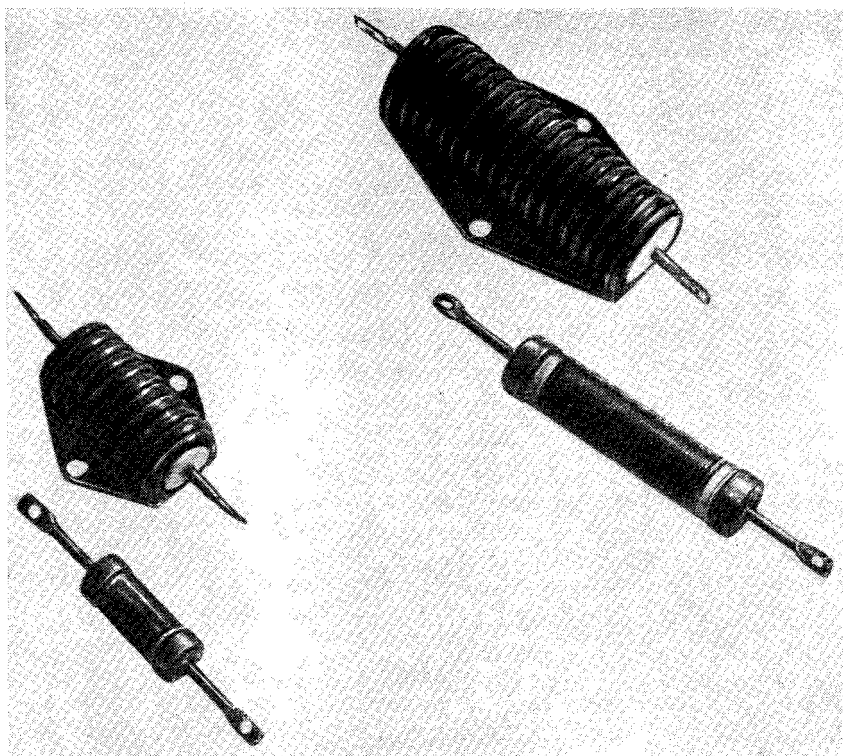


Рис. 62. Внешний вид резисторов С5-7 и их резистивных элементов.

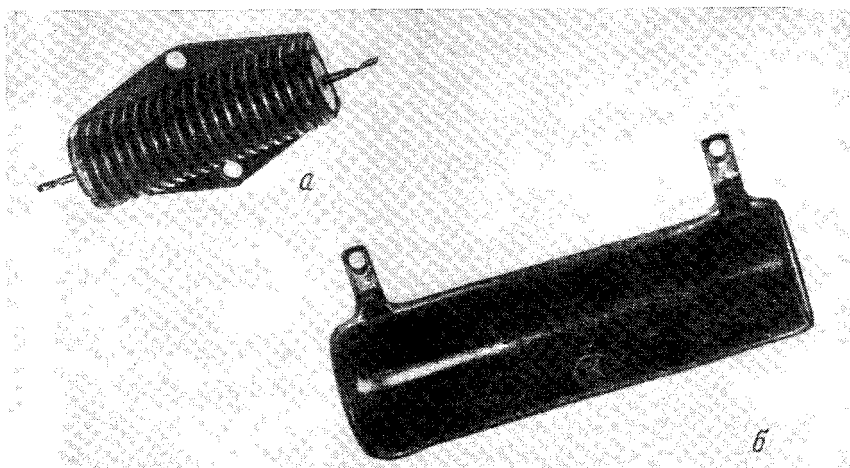


Рис. 63. Габариты резисторов С5-7 (а) и ПЭВ (б) при одинаковой мощности (50 Вт).



этой же мощности только  $1.4 \text{ Вт/см}^3$ . Резисторы С5-7 выпускаются с допусками  $\pm 0.2$ ,  $\pm 0.5$ ,  $\pm 1.0$  и  $\pm 5\%$ .

Резисторы С5-7 предназначены для работы в следующих условиях:

- интервал температур от  $-60$  до  $+250^\circ \text{C}$ ;
- относительная влажность воздуха до 98% при температуре  $40^\circ \text{C}$ ;
- атмосферное давление до 5 мм рт. ст.;
- вибрация в диапазоне частот от 5 до 2000 Гц с ускорением

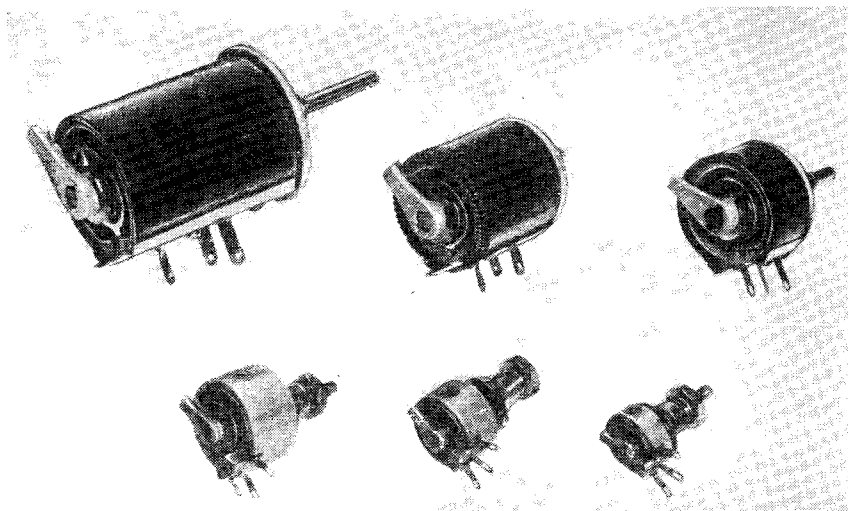


Рис. 64. Проволочные переменные резисторы ППБ мощностью 1, 2, 3 Вт и 15, 25, 250 Вт.

до 10 g, многократные удары (ускорение до 35 g), одиночные удары (ускорение до 150 g), линейные нагрузки (ускорение до 150 g).

Могут эксплуатироваться в условиях сухого и влажного тропического климата.

В качестве изоляционного материала, отделяющего высокоомный провод от литого металлического корпуса, используется органосиликатный материал В-58 совместно со стеклотканью, а для тропических вариантов резисторов с целью защиты наружной поверхности алюминиевых корпусов используется органосиликатный материал А-5. Срок службы резисторов под нагрузкой, соответствующей 100% номинальной мощности, не менее 5000 ч.

Резисторы ППБ (рис. 64) — переменные, бескаркасные. Органосиликатный материал А-5 широко используется в производстве этих мощных резисторов. С помощью материала А-5 производится

изготовление токопроводящих элементов, их крепление и декоративное покрытие.

Резисторы изготавливаются мощностью 15, 25 и 50 Вт. Высокая температуростойкость обеспечивает эксплуатацию резисторов ППБ при повышенных температурах окружающего воздуха, в жестких климатических условиях. Они предназначены для работы в следующих условиях:

- интервал температур от  $-60$  до  $+155^{\circ}\text{C}$ ;
- относительная влажность воздуха до 98% при температуре до  $40^{\circ}\text{C}$ ;

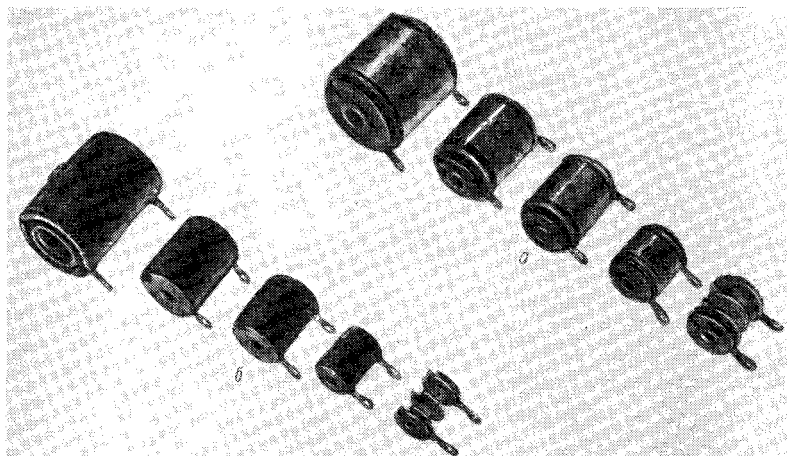


Рис. 65. Резисторы ПТ (а) и ПКВ (б).

- атмосферное давление до 5 мм рт. ст.;
- вибрация в диапазоне частот от 5 до 2000 Гц с ускорением до 7.5 g, ударные нагрузки с ускорением до 35 g при числе ударов до 10 000, линейное ускорение до 50 g.

**Резисторы ПКВ** (рис. 65) — постоянные, малогабаритные, влагостойкие. В зависимости от условий эксплуатации изготавливаются в двух вариантах — в расчете на различный диапазон рабочих температур: от  $-60$  до  $+120^{\circ}\text{C}$  и от  $-60$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Резисторы, предназначенные для эксплуатации при повышенных температурах (до  $+200^{\circ}\text{C}$ ), изготавливаются из высокоомных проводов в специальной термостойкой изоляции. Намотка резисторов ПКВ осуществляется высокоомными проводами многослойно, на секционированных керамических каркасах. В целях снижения величины собственной индуктивности резисторов направление намотки в соседних секциях каркаса меняется. Защита высокоомного провода от влияния окружающей среды производится путем опрессовки его (после намотки) органосиликатными

пастами АСН-6 (на 120° С) и АС-2 (на 200° С), предварительно пропитанными материалом ВН-15.

Резисторы ПКВ предназначены для эксплуатации в условиях воздействия следующих факторов:

— в интервале температур от  $-60$  до  $+120^{\circ}\text{C}$  (провод изолирован винифлексом) и  $-60$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  (провод в термостойкой изоляции);

— атмосферное давление, пониженное до 5 мм рт. ст.;

— относительная влажность воздуха до 98% при температуре до  $40^{\circ}\text{C}$ ;

— вибрация в диапазоне частот от 10 до 2000 Гц (с ускорением до 15 g), ударные нагрузки (ускорение до 150 g при числе ударов до 4000), линейные ускорения до 100 g.

Срок службы резисторов не менее 5000 ч.

**Резисторы ПКВ-Т** представляют собой обычный вариант резисторов ПКВ, но имеют дополнительный защитный слой из фторопластового лака, что повышает их стойкость к воздействию морского тумана. Эти резисторы устойчивы к действию следующих факторов:

— солнечная радиация, морской туман, пыль, дождь, иней и роса;

— относительная влажность до 98% при температуре до  $40^{\circ}\text{C}$ ;

— плесневый грибок.

Могут эксплуатироваться в жестких условиях тропического климата.

**Резисторы С5-35, С5-36, С5-37** (рис. 66, табл. 43). Резисторы С5-35 и С5-37 — постоянные, С5-36 — переменные. Все они имеют повышенную надежность по сравнению с резисторами типа ПЭВ,

Т а б л и ц а 43

Номинальная мощность рассеивания  
и предельные значения активного сопротивления резисторов  
С5-35, С5-36 и С5-37

Тип резистора	Номинальная мощность рассеивания, Вт	Активное сопротивление, Ом
С5-35	3, 7.5, 10, 15, 25, 50, 75, 100	1—56 000
С5-36	10, 15, 25, 50, 100	3—2700
С5-37	5, 8, 10	1.8—10 000

что в значительной степени достигается за счет применения нового многослойного покрытия. Это покрытие, состоящее из цемента АСФ-3 и органосиликатного материала В-58, надежно защищает резистивный элемент от воздействия влаги, механических повреждений и т. д.

Они предназначены для работы в следующих условиях:

— интервал температур от  $-60^{\circ}$  до  $+155^{\circ}\text{C}$ ;

- относительная влажность до 98% при 40° С;
- атмосферное давление от 2280 до 5 мм рт. ст.;
- вибрация в диапазоне частот от 5 до 2500 Гц (ускорение до 18 g); многократные удары (ускорение 150 g, число ударов

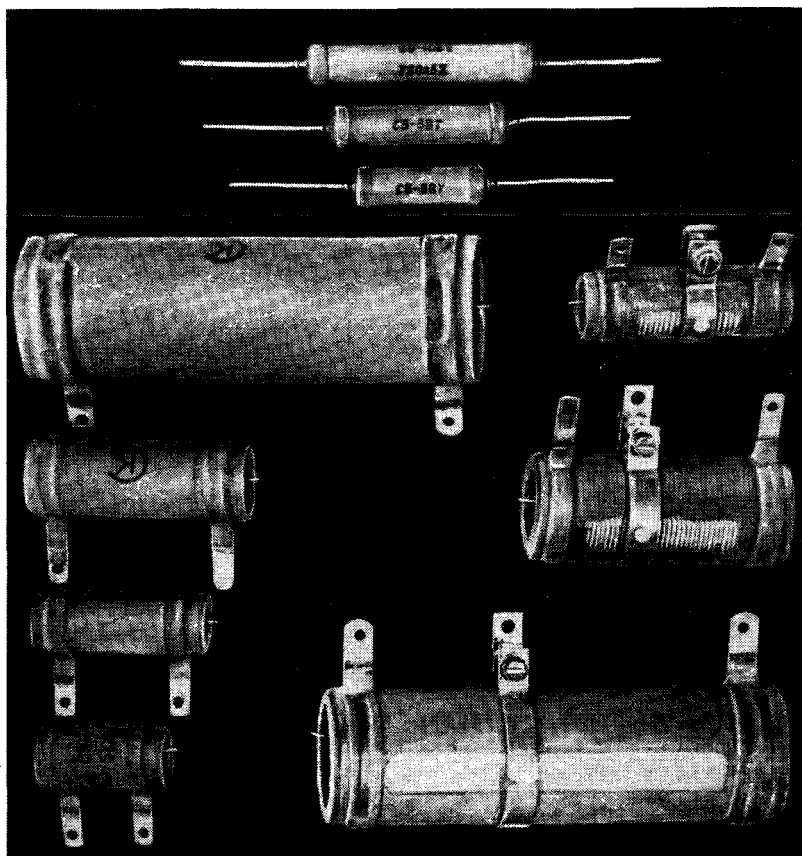


Рис. 66. Проволочные резисторы: постоянные — С5-35, С5-37 и регулируемые — С5-36.

4000), одиночные удары (ускорение 500 g, число ударов 9), линейные нагрузки (ускорение 100 g).

Могут эксплуатироваться в условиях сухого и влажного тропического климата.

Для обеспечения надежности работы защитного покрытия необходимо иметь подслои, непосредственно прилегающий к резистивному элементу, с коэффициентом теплопроводности, приближающимся к 1 ккал/(м·ч·°С). Подслой из алюмосилинатфосфатного

цемента АСФ-3, имеющий коэффициент теплопроводности 0.8 ккал/(м·ч·°С), оказался наиболее пригодным. Надежность резисторов в этом случае 0.995. I класс точности для резисторов С5-35, С5-36 и С5-37 отвечает отклонению от номинального значения активного сопротивления  $\pm 5\%$ , II класс —  $\pm 10\%$ .

**Резисторы ПТ [312, 313] (рис. 65) — нерегулируемые.** Предназначаются для работы в электрических цепях постоянного и переменного тока частотой 50 Гц и применяются в различных электрических схемах низкого и высокого напряжения в качестве добавочных сопротивлений, делителей напряжения и т. п.

Сопротивления ПТ обладают высокой влагостойкостью и устойчивостью против воздействия плесневого грибка и предназначены для работы в условиях тропического климата.

Резистор представляет собой трубчатое основание из плотной керамики с намотанной на него проволокой высокого активного сопротивления, защищенной слоем влагостойкого покрытия. По краям трубки расположены наружные жесткие выводы из коррозионно-устойчивого металла. Соединение проволоки сопротивления с выводами выполнено электросваркой. На концах выводов имеется отверстие диаметром 4 мм для присоединения резисторов.

Резисторы ПТ изготавливаются пяти типов. Номинальная мощность рассеивания, габаритные размеры и предельные значения активных сопротивлений приведены в табл. 44 и на рис. 67.

Т а б л и ц а 44

**Номинальная мощность рассеивания, габаритные размеры и предельные значения активного сопротивления резисторов ПТ**

Тип резистора	Номинальная мощность рассеивания, Вт	Размеры, мм				Активное сопротивление, Ом
		<i>D</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>l</i>	
ПТ-7.5	7.5	} 15 ± 2	6 ± 0.5	} 35 ± 1.5	18 ± 1.5	} 5—5000
ПТ-15	15					
ПТ-25	25	} 26 ± 2	16 ± 1.2	} 80 ± 2	63 ± 2	} 5—5600
ПТ-50	50					
ПТ-75	75	} 30 ± 2	20 ± 1.2	} 125 ± 2	105 ± 2	} 10—15000
				175 ± 3	555 ± 3	10—30000

По отклонению величины активного сопротивления от номинального значения резисторы выпускаются двух классов точности:

Допустимое отклонение, %

Класс I . . . . .  $\pm 5$   
Класс II . . . . .  $\pm 10$

Установившаяся температура нагрева наружной поверхности трубки резистора при нагрузке номинальным током не превышает более чем на 200°С температуру окружающей среды.

Резисторы монтируются на панелях или щитах управления в горизонтальном или вертикальном положении. Крепление

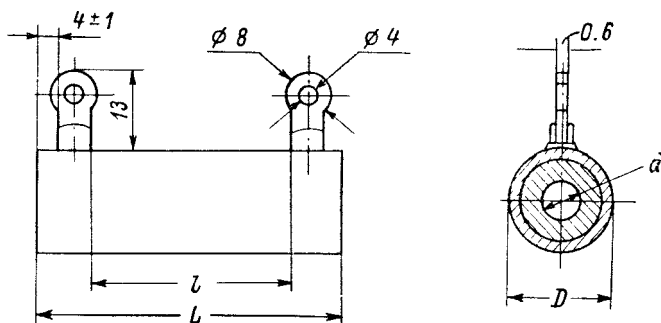


Рис. 67. Габаритные размеры резистора ПТ.

резистора осуществляется на металлической шпильке, имеющей резьбу с обоих концов. Для центрирования резисторов ПТ-25,

Т а б л и ц а 45

Размеры крепежных втулок

Центрируемый резистор	Тип втулки	Размеры, мм	
		$D$	$d$
ПТ-25	В-1	$26 \pm 1$	$+0.3$
			$14.3$
			$-0.9$
ПТ-50, ПТ-5	В-2	$30 \pm 1$	$+0.6$
			$-1.0$

ПТ-50 и ПТ-75 рекомендуется применять фарфоровые втулки, которые надеваются на шпильку и входят внутрь керамического каркаса резистора с обоих торцов. Конфигурация втулок и их размеры приведены на рис. 68 и в табл. 45.

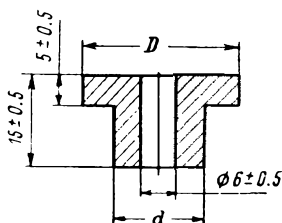


Рис. 68. Конфигурация и размеры крепежных втулок.

При монтаже резисторов между затяжными гайками и фарфоровыми втулками прокладываются с каждой стороны по одной миканитовой и подкладной металлической шайбе. Присоединение наружных проводов к выводам резистора производится под болт.

Каких-либо специальных требований по эксплуатации резисторов и уходу за ними не предъявляется.

Для защиты резисторов ПТ применяются органосиликатные материалы АС-1 (грунт) и АС-4 (наружное покрытие).

## Герметизация проволочных резисторов органосиликатными материалами

Широкий диапазон физико-химических свойств органосиликатных материалов позволил применить их в производстве различного типа проволочных резисторов.

Способы нанесения покрытия могут быть весьма разнообразны в зависимости от конфигурации изделий, их величины и назначения. Покрытие можно наносить окунанием, кисточкой, посредством краскораспылителя, центрифугированием и пр. В некоторых случаях органосиликатные материалы за счет изменения соотношений разбавителя могут быть доведены до пастообразного состояния. В таком виде их можно прессовать и придавать изделиям определенную геометрическую форму.

Они могут быть использованы для целей склеивания и пропитки с одновременным обеспечением электроизоляционной прослойки. Разработана технология изготовления резисторов ППБ, ПКВ, С5-7, С5-10 и др., в которых в качестве защитного термостойкого электроизоляционного покрытия использованы органо-силикатные материалы. При производстве проволочных переменных резисторов (потенциометров) ППБ (15, 25, 50, 75 и 100 Вт) применяется органосиликатный материал А-5.

Материал А-5 представляет собой однородную смесь кремний-органического полимера с тонкодисперсным наполнителем. Рабочая вязкость на различных операциях колеблется от 20 до 50 с по вискозиметру ВЗ-4. Электроизоляционные свойства покрытий из материала А-5 представлены в табл. 46.

Т а б л и ц а 46  
Электроизоляционные свойства покрытий  
из материала А-5

Показатели	20° С	200° С	50° С + 98% ная относительная влажность (48 ч)
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	10 <sup>15</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup>
Пробивное напряжение, кВ/мм	15	14	15
Тангенс угла диэлектрических потерь	0.02	0.03	0.03
Диэлектрическая проницаемость	3	4	4

В конструкции резистора материал А-5 выполняет одновременно роль клея, электроизоляционной защиты и материала, придающего изделию декоративный вид [315]. На металлический барабан натягивается и укрепляется стеклоткань. С помощью



краскораспылителя на одну сторону стеклоткани наносится ровный, тонкий слой органосиликатного материала А-5. Барабан с пропитанной стеклотканью подсушивается на воздухе.

Приготовленная таким образом стеклоткань нарезается в определенных размерах, натягивается на металлическую оправку липкой стороной вверх. Далее на заготовку наматывается токопроводящий провод и концы его укрепляются (приклеиваются) кусочками липкой стеклоткани, после чего он снимается с металлической оправки. Кисточкой на заготовку поверх провода наносится слой материала А-5, заготовка сушится при температуре 200° С.

После термообработки при температуре 200° С «сухой от пыли» материал сохраняет эластичность, что позволяет формировать заготовку резистора под прессом. В дальнейшем заготовка формируется в воротничок и термообрабатывается при температуре 270° С. Только при этой температуре материал А-5 полностью отверждается и приобретает нужную механическую прочность и весь комплекс физико-химических свойств.

Полученный воротничок приклеивается материалом А-5 на керамическое основание, после чего кисточкой наносится декоративное покрытие и вновь проводится обработка при температуре 270° С. Использование органосиликатного материала А-5 наряду с другими элементами конструкции резисторов ППБ позволило поставить их в ряд наиболее надежных радиоэлементов.

Технология изготовления многослойных, точных проволочных резисторов ПКВ в значительной степени обусловлена наличием органосиликатных материалов АС-2 и АСН-6, А-3 и ВН-15. В настоящее время существуют 2 варианта этих резисторов: ПКВ-I — на рабочую температуру 200—250° С — и ПКВ-II — на рабочую температуру 150° С. Технология защиты как первого, так и второго вариантов резисторов одинакова, только применяются различные органосиликатные материалы.

Резисторы ПКВ вставляют в специальные кассеты и погружают в ванну с жидким органосиликатным материалом, имеющим определенную вязкость (32 по вискозиметру ВЗ-4), которая контролируется в процессе работы. После часовой воздушной сушки производят термообработку в течение 3 ч при 200° С для ПКВ-I и 150° С для ПКВ-II.

Покровные материалы А-3 (для ПКВ-I) и ВН-15 (для ПКВ-II) заполняют зазоры между витками провода и после сушки полностью обеспечивают необходимую влагостойкость и термостойкость изделий. Однако для придания изделию законченной геометрической формы и удобства нанесения маркировки, резисторы опрессовываются пастой на основе органосиликатного материала АС-2 (для ПКВ-I) и АСН-6 (для ПКВ-II). Во избежание прилипания пасты к стенкам формы она перед употреблением обрабатывается раствором резины СКТ. Опрессованные изделия подвер-

гают термообработке в термостатах при температуре 200° С для пасты АС-2 и при 150° С для пасты АСН-6.

Для изготовления точных проволочных резисторов С5-7 в качестве защитного покрытия использован органосиликатный материал В-58. Резистор представляет собой керамическую трубку с колпачковым выводом, на которую намотан провод. Для повышения теплоотдачи резисторы помещаются в металлический корпус.

Технология нанесения защитного покрытия заключается в том, что резисторы помещают на транспортируемую ленту агрегата окраски и прокатывают через ванночку с материалом В-58, после чего перемещают в камеру сушки, где при температуре 200° С производится отверждение покрытия.

После трехкратного нанесения и сушки защитного слоя резисторы передают на армировку в металлические корпуса. Во избежание электрического пробоя с колпачков выводов на металлический корпус резисторы дополнительно обертывают стеклотканью, пропитанной материалом В-58, после чего их вставляют в корпус.

Корпус резистора изготавливается из алюминиевого сплава, который после пребывания во влаге окисляется, поэтому в качестве дополнительной защиты на поверхность корпусов (резисторов) с помощью пульверизатора наносится органосиликатный материал А-5.

Большой практический интерес представляла разработка защитного покрытия для проволочных резисторов мощностью от 160 до 500 Вт и номинальным значением сопротивлений от 0.5 до 75 000 Ом. Эти резисторы (С5-10) должны были работать в интервале температур от -60° С до +320° С.

Использование в качестве защитного покрытия стеклоэмалей для данного вида резисторов совершенно невозможно вследствие растрескивания керамических оснований в условиях резких температурных переходов. Существующие лакокрасочные материалы и эпоксидные композиции также невозможно было применить ввиду недостаточной термостойкости.

Поставленные задачи были решены при применении органосиликатных материалов ВН-15 и В-58 примерно по той же технологической схеме, которая использована для изготовления резисторов С5-21 (типа ПЭВ) (см. ниже).

В общем объеме выпуска проволочных резисторов проволочные нагрузочные резисторы ПЭВ и ПЭ занимают особое место. В качестве защитного покрытия в изделиях типа ПЭВ и ПЭ применена стеклоэмаль, имеющая ряд отрицательных свойств, препятствующих созданию эффективных средств механизации технологического процесса их изготовления:

а) Стеклоэмалевые покрытия резисторов имеют низкую влагостойкость. В результате длительного воздействия влажности наблюдается явление выщелачивания стеклоэмали. Вода, являясь хорошим растворителем, вступает во взаимодействие с силика-

тами натрия и калия, входящими в состав стеклоэмали. Щелочи, образовавшиеся в результате гидролиза, вымываются или соединяются с  $\text{CO}_2$ , находящимся в атмосфере, образуя карбонаты в виде белого налета. Продукты гидролиза в условиях повышенной влажности являются химически активными по отношению к высокоомному проводу.

б) При термических ударах отмечается растрескивание эмали, вызываемое разницей в коэффициентах температурного расширения керамического основания, высокоомного провода, контактного узла и самой стеклоэмали. Эти трещины увеличиваются с каждым повторным термоударом.

в) Для нанесения стеклоэмали на поверхность резистора необходима высокая температура — порядка  $900^\circ \text{C}$ . Удлинение провода во время нагрева ослабляет витки намотки, которые стягиваются в отдельные пучки, вследствие чего возникает брак, или резистор выпускается в ненадежном состоянии из-за замыкания электрического тока на витках.

г) При нагрузке резисторов электрическим током изоляционные свойства стеклоэмали резко ухудшаются, что в целом ряде случаев приводит к электропробоям между витками проволоки.

Следует также отметить, что нанесение стеклоэмалевого покрытия на резисторы ПЭВ производится вручную и не поддается механизации.

Для внедрения комплексной механизации в производство проволочных нагрузочных резисторов необходимо было решить вопрос о разработке и внедрении качественно нового защитного покрытия взамен стеклоэмали.

Применение органосиликатных материалов для этих целей дало целый ряд преимуществ, а именно:

- нанесение покрытия производится при обычных температурах окружающей среды;

- снижается температура сушки (почти в 4 раза по сравнению с эмалью);

- появляется возможность широкого выбора метода нанесения защитного покрытия с использованием достижений науки и техники в этой области;

- используется опыт, накопленный в процессе создания средств механизации непроволочных резисторов и других типов радиодеталей.

Первые практические шаги, принятые по созданию механизации для нанесения на проволочные резисторы защитного органосиликатного покрытия, дали положительные результаты и подтвердили необходимость внедрения в массовопоточное производство этих прогрессивных материалов.

На первом этапе была создана технология изготовления высокоомных резисторов С5-21 (типа ПЭВ), для которых в качестве защитного покрытия были применены органосиликатные мате-

риалы ВН-15, ВН-58 с разработкой соответствующей технологической оснастки.

Резисторы сначала обезжиривают толуолом, после чего погружают в раствор материала ВН-15 с рабочей вязкостью 19—26 с по вискозиметру ВЗ-4. После этого резисторы помещают в терморadiационную печь для сушки покрытия. Аналогичным способом наносят второй слой, но уже с применением материала В-58, который также просушивают в терморadiационной печи.

На данной линии после внедрения ее в производство был освоен серийный выпуск резисторов С5-21 с охватом всех мощностей высокоомных резисторов.

Следующим этапом явилось создание проволочных нагрузочных резисторов повышенной термостойкости с расширенной шкалой номинальных значений. В качестве защитного покрытия используется цемент на фосфатной связке (АСФ-3), сверх которого наносится органосиликатный материал В-58.

Органосиликатные материалы С-2Э, В-58, ОСМ-38-У и паста АС-2 испытаны и внедрены в целый ряд переменных и постоянных проволочных резисторов (например, в С5-40Т, С5-42Т, С5-43Т, СП5-37Т и др.) [314].

Керамические каркасы с намоткой резистивной проволоки перед покрытием обезжиривают в горячем трихлорэтилене. Затем готовят алюмосиликатфосфатный цемент АСФ-3 с вязкостью по вискозиметру ВЗ-4 20—30 с в зависимости от диаметра резистивной проволоки. Метод нанесения — окунание или пульверизация. Цемент наносят в несколько слоев до выравнивания поверхности резистора (до полного закрытия намотки). При этом производят сушку слоя цемента в терморadiационной печи в течение 2 ч при 250—260° С, после чего резисторы покрывают материалом С-2Э методом окунания или пульверизацией. (Перед употреблением материал С-2Э тщательно перемешивают в пропеллерном смесителе). Резисторы покрывают двумя слоями. Сушку каждого слоя производят в терморadiационной печи при температуре 250—260° С в течение 2 ч.

Резистивный элемент постоянных проволочных резисторов типа С5-43Т запрессовывают в металлический кожух, который является защитным элементом конструкции от механических и климатических воздействий, улучшает распределение температуры по поверхности резистора и тем самым снижает температуру средней части резистора, улучшает теплоотдачу резистивного элемента окружающей среды. Кроме того, он может служить креплением резистора к плате. (Перед запрессовкой для фиксации шага намотки, а также для улучшения распределения температуры по длине резистора резистивный элемент и каркас с колпачками (образующие единый узел резистора) защищают слоем цемента марки АСФ-3, на который наносят в два слоя органосиликатный материал В-58Э).

Затем узел резистора, помещенный в радиатор, опрессовывают органосиликатной пастой АС-2, подвергают сушке при температуре 250° С с последующим покрытием торцов изделий ОСМ-38-У.

Для высокоомных резисторов, у которых резистивная проволока имеет диаметр 0.05 мм, достаточно 2—3 слоев покрытия для полного закрытия проволоки и соответственно 1—2 термообработки. На низкоомные резисторы с диаметром резистивной проволоки 0.4—0.5 мм покрытие наносится многократно и изделия проходят 5—6 термообработок.

Технология защиты проволоочных резисторов ПТ аналогична описанной выше (при применении органосиликатных материалов в виде суспензии). С целью сокращения технологического цикла нанесения защитного покрытия на резисторы ПТ была произведена замена суспензий пастой ППС. Использование пасты дает возможность наносить покрытие на изделия в один прием и проводить соответственно одну термообработку. Консистенция пасты контролируется по предельному напряжению сдвига. При нормальной рабочей консистенции предельное напряжение сдвига пасты ППС составляет 0.26—0.29 кгс/см<sup>2</sup>.

Для опрессовки резисторов ПТ пастой сконструирован прибор (рис. 69). Резисторы ПТ 1 через приемник прибора 2 по направляющему отверстию 4 пропускают в мундштук 5. Выводы резисторов утоплены в паз 6. Центрирование резисторов осуществляется направляющим отверстием 4, центральным стержнем 9 и прокладками 10 из политетрафторэтилена, которые также предохраняют торцевую поверхность изделий от загрязнения пастой. Паста для покрытия 11 загружается в цилиндр 12 и при помощи поршня 13 выдавливается в корпус прибора 7. По соответствующим направляющим каналам в корпусе 7 и каркасе 8 паста направляется к мундштуку 5 для опрессовки изделий.

Подача пасты к мундштуку осуществляется синхронно с движением смонтированных резисторов. При выдавливании пасты 11 движение поршня 13 при помощи шестеренной и червячной передач связано с продвижениями центрального стержня 7 с каркасами изделий 1.

Нанесение покрытия из пасты осуществляется в один прием. Толщина зависит от диаметра проволоки и обеспечивается соответствующим диаметром направляющего отверстия 4 сменной втулки 3.

Опрессованные на этом приборе резисторы имеют ровную гладкую поверхность без дефектов. Проволока намотки полностью закрыта слоем пасты. Паста распределяется равномерно по всей поверхности изделия. Обрывов проволоки при опрессовке изделий не наблюдается.

После опрессовки изделия проходят воздушную сушку в течение 1 ч, а затем термообработку по режиму: подъем температуры до 270—280° С со скоростью 1° С/мин, выдержка при 270—280° С

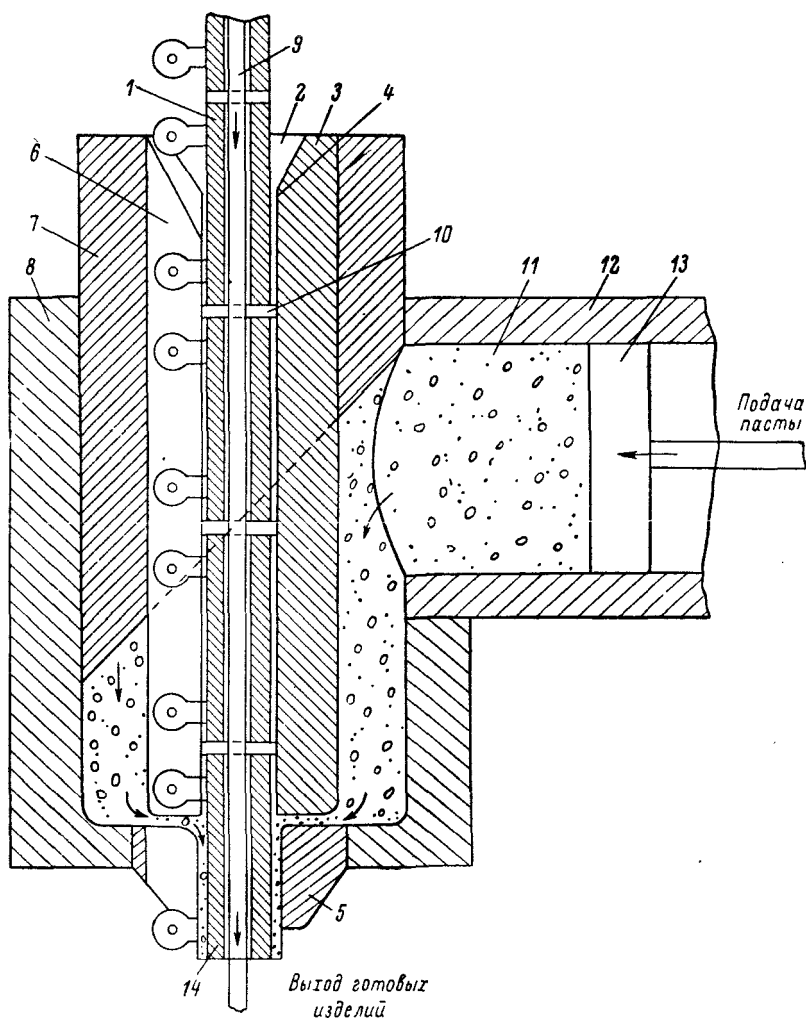


Рис. 69. Прибор для опрессовки резисторов ПТ пастой.

1 — смонтированные резисторы ПТ; 2 — приемник прибора; 3 — сменная втулка; 4 — направляющее отверстие; 5 — мундштук; 6 — паз для выводов; 7 — корпус прибора; 8 — каркас; 9 — стержень; 10 — прокладки; 11 — паста; 12 — цилиндр; 13 — поршень; 14 — готовые опрессованные изделия.



3 ч. На резисторы затем наносится декоративный слой из ОСМ АС-4 с последующей термообработкой.

Результаты испытаний резисторов, защищенных покрытиями из органосиликатных материалов, излагаются ниже.

### Результаты испытаний проволочных резисторов с органосиликатным покрытием

К настоящему времени в радиоэлектронной промышленности накоплен достаточно большой экспериментальный материал, подтверждающий возможность применения органосиликатных материалов для защиты проволочных резисторов. Ниже приводятся результаты длительных испытаний под электрической нагрузкой некоторых типов резисторов.

**Резисторы ПКВ.** Исследование поведения резисторов ПКВ под электрической нагрузкой в течение 5000 ч проводилось на резисторах мощностью 1.0 Вт, как имеющих наибольшее применение в аппаратуре. Общее число испытанных резисторов 926 шт. Испытательная партия образцов была представлена резисторами трех групп и включала всю шкалу выпускаемых номиналов.

Резисторы высокоомных групп номиналов, как потенциально наиболее ненадежные, составляли в партии наибольшее количество. Это позволило с большей достоверностью по результатам испытаний оценить минимальный уровень надежности резисторов исследуемого типа.

Резисторы с органосиликатными покрытиями характеризуются хорошей стабильностью. Гарантийный срок хранения резисторов ПКВ: в условиях отапливаемого склада 10 лет, в том числе не более 1 года в условиях естественного климата для резисторов, смонтированных в негерметизированную аппаратуру, при защите ее от непосредственного воздействия солнечной радиации и атмосферных осадков; не более 3 лет для герметизированной аппаратуры при наличии внутри нее влагопоглощающего вещества.

В течение гарантийного срока хранения допускается отклонение от омического сопротивления не более чем у 1% от имеющегося числа резисторов.

На испытаниях находилось 300 шт. резисторов ПКВ-II мощностью 1 Вт: 150 — с номиналом 1800 Ом и 150 — с номиналом 270 000 Ом (допуск  $\pm 0.5\%$ ). По 50 образцов резисторов каждого номинала хранилось в течение 3 лет на отапливаемом складе, на неотапливаемом складе и в полевых условиях.

Резисторы ПКВ-II после 3 лет хранения соответствуют техническим требованиям. Изменение величины сопротивления в различных условиях хранения незначительно. Интервал максимальных изменений следующий (в %):

Отапливаемый склад . . . . .	$-0.20 \div +0.30$
Неотапливаемый склад . . . . .	$-0.70 \div +0.23$
Полевые условия . . . . .	$-0.09 \div +0.28$



**Резисторы С5-35 и С5-37.** В процессе разработки резисторов С5-35 и С5-37 проводилось исследование их поведения (работоспособность, стабильность и качество покрытия) при длительной работе под электрической нагрузкой в номинальном режиме ( $P_{ном}$ ,  $T_{окр}=40-50^{\circ}\text{C}$ , ток переменный).

В качестве покрытия опробовались материалы В-58 и ТЭС, наносимые на цементную подложку АСФ-3.

Количество резисторов С5-35 для испытаний — 400 шт., резисторов С5-37 — 360 шт. Были использованы резисторы С5-35 мощностью 10 Вт (у резисторов ПЭВ, взамен которых разрабатывались резисторы С5-35, эта мощность наиболее потребляемая) и 25 Вт (менее потребляемые резисторы, но эксплуатируемые в более жестких температурных режимах). Испытания проводились в течение 1000—5000 ч. Мощность исследуемых резисторов С5-37 составляла 5 Вт при времени испытания 5000 ч и 5, 8, 10 Вт, если испытания длились 1000 ч. Исследованию подвергались в основном высокоомные резисторы, как потенциально наиболее ненадежные в эксплуатации.

В процессе испытаний выхода резисторов из строя и видимых визуальных нарушений (трещин, раковин) на покрытии не наблюдалось. Все резисторы испытания выдержали. Изменение величины сопротивления основной массы испытанных резисторов не превышало  $\pm 1\%$ .

Резисторы указанных типов успешно выдержали также воздействие следующих факторов:

— влажность воздуха 98—100% при температуре  $40^{\circ}\text{C}$  (56 сут);

— циклическое воздействие температур ( $-60\div+300^{\circ}\text{C}$ , 3 цикла);

— вибрационные и ударные нагрузки.

Резисторы сохранили свою работоспособность, внешний вид покрытия не изменился.

Резисторы С5-40Т, С5-42Т [314], загерметизированные органическими материалами С-2Э, В-58Э, пастой АС-2 с подслоем алюмосиликатфосфатного цемента АСФ-3, имеют сопротивление изоляции, измеренное в нормальных условиях, в пределах  $1.7 \times 10^3 - 6 \cdot 10^6$  МОм.

Резисторы успешно выдержали целый ряд испытаний. Изменение сопротивления резисторов при этом составило, %:

Вибрационные нагрузки при частоте 5—2500 Гц с ускорением 15—20 g . . . . .	—0.11÷+0.17
Многократные удары с ускорением 35—150 g . . . . .	—0.2÷+0.25
Линейные нагрузки с ускорением 50—100 g . . . . .	—0.16÷0
Испытание на холодоустойчивость . . . . .	—0.11÷+0.7
Пять термоударов от $-60$ до $+300^{\circ}\text{C}$ . . . . .	—0.23÷+0.20
Испытание на влапоустойчивость . . . . .	—0.15÷+0.99
Напряжение до 400 В при атмосферном давлении 3 мм рт. ст. в течение 1 мин . . . . .	0
Повышенное атмосферное давление (3 атм) . . . . .	0

Испытание на теплоустойчивость (кратковременно) . . . . .	$-0.6 \div +0.13$
Одиночные удары с ускорением 150—500 g при числе ударов	
6—10 . . . . .	$-0.06 \div +0.12$
Воздействие морского тумана в течение 7 сут . . . . .	$-0 \div +0.34$

Сопротивление изоляции резисторов в камере тепла (замер в течение 3 мин) составляет  $12-2 \cdot 10^5$  МОм, после испытаний она повышается до  $37-5 \cdot 10^6$  МОм. Сопротивление изоляции после воздействия морского тумана в течение 7 сут равно  $10-13 \times 10^7$  МОм.

**Резисторы ПБТ** [315]. Переменные проволочные резисторы ПБТ широко применяются в системах автоматического регулирования авиационных приборов, в электронных вычислительных машинах, в радиотехнических системах навигации морских судов.

Резисторы ПБТ выдерживают:

— вибрацию с ускорением до 15 g в диапазоне частот от 5 до 5000 Гц; многократные удары с ускорением до 35 g;

— изменения окружающей температуры от  $-60$  до  $+155^\circ \text{C}$ ; циклическое воздействие температур; длительное тепловое воздействие;

— влажность до 98% при температуре  $40^\circ \text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге рассмотрены вопросы создания термостойких органосиликатных герметизирующих материалов, испытания их и применения для изделий электронной техники.

Органосиликатные материалы применяются в электронной промышленности как электроизоляция, герметики, пропитывающие составы, пресс-композиции, порошки для напыления и т. д.

Наиболее широкое применение находят органосиликатные материалы в резисторостроении. С помощью органосиликатных материалов улучшены свойства ранее созданных резисторов (ПЭВ) и разработаны новые проволочные постоянные малогабаритные резисторы ПКВ. Аналогов подобным резисторам не было ни в отечественной, ни в зарубежной технике.

С целью создания тропикоустойчивых эластично-пропиточных паст, клеев, пластмасс, покрытий и порошков для напыления, выдерживающих длительную работу в диапазоне температур от  $-60$  до  $+300^{\circ}\text{C}$ , проведен комплекс научно-исследовательских изысканий.

а) Изучены процессы химического взаимодействия различных органических и кремнийорганических соединений (низкомолекулярных и полимерных) с гидроксилсодержащими силикатами и окислами в широком диапазоне температур.

б) Исследованы физико-химические и технические свойства органосиликатных материалов.

в) Разработана технология применения органосиликатных материалов для различных типов проволочных резисторов.

Выбранные направления позволили создать ряд композиционных материалов различного назначения для изделий электронной техники.

Для герметизации изделий, работающих при температурах от  $-60$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ , на основе эпоксидной смолы и активированных силикатов с использованием отвердителей разработан эпоксидный органосиликатный порошок для напыления. Материал обеспечивает надежную защиту постоянных проволочных резисторов в различных условиях эксплуатации. Органосиликатный порошок может использоваться как в качестве защитного покрытия, так и в качестве таблетлируемого компаунда.

На основе эпоксидной смолы с отвердителями, силикатных и органосиликатных компонентов получены герметизирующие

пресс-композиции, которые могут перерабатываться при низких давлениях прессования ( $P_{уд}=3-5$  кгс/см<sup>2</sup>) и температуре 150° С. Эти материалы обладают высокими электроизоляционными, хорошими механическими свойствами и обеспечивают длительную работу изделий в интервале температур от -60 до +250° С.

С использованием в качестве полимерной основы полиорганосилоксановых и полиорганосилоксанфенолоформальдегидных смол в сочетании с активированными силикатными и окисными наполнителями, а также рубленой нитью из бесщелочного стекла разработаны органосиликатные волокниты конструкционного назначения. Стекловолокниты перерабатываются в изделия прессованием при 160—180° С и удельном давлении 250—500 кгс/см<sup>2</sup> с последующей термообработкой при 270° С. Обладая хорошими физико-механическими характеристиками, эти материалы работоспособны до температур 300—350° С.

На основе систем полиорганосилоксан—силикат—окисел созданы органосиликатные пасты, герметизация изделий которыми осуществляется методами шприцевания или обволакивания. Диапазон рабочих температур от -60 до +300° С. Срок службы при температуре 300° С более 10 000 ч. Пасты испытаны и использованы для изготовления целого ряда переменных и постоянных проволочных резисторов (например, С5-40Т, С5-42Т, С5-43Т, С5-37Т и др.) и находятся в стадии внедрения в производство новых изделий.

Результатом исследования влияния добавок некоторых окислов элементов II—VI групп Периодической системы на свойства органосиликатных материалов явилось создание материалов ЭНБ-1А, ЭНБ-1КП, ВНВЛ-1, ВНВ-2 и т. д. Покрытия из этих материалов высоконагревостойкие (до 600° С), электроизоляционные ( $\rho_{V_{20}}=10^{15}$  Ом·см,  $E_{пр_{20}}=30-40$  кВ/мм), обладают хорошей адгезией и достаточно высокими механическими свойствами.

С использованием тонкодисперсных боросиликатных и свинцово-цинк-боратных стекол, полиорганосилоксанов, силикатов и окислов получены органосиликатные материалы типа ПФ. Покрытия из этих материалов являются высоконагревостойкими (600° С), вакуумностойкими, электроизоляционными, имеют высокие механические свойства, обеспечивают работу изделий в различных условиях эксплуатации.

Введение в состав органосиликатных материалов неорганических компонентов повышенной степени чистоты и дисперсности позволило получить светопрозрачный материал Е-2, обеспечивающий получение тонкослойных покрытий (10—20 мкм). Покрытия из материала Е-2 холодного отверждения (18—20° С) обладают хорошими электроизоляционными свойствами ( $\rho_{V_{20}}=10^{13}$  Ом·см,  $E_{пр_{20}}=30$  кВ/мм). После термообработки электроизоляционные свойства покрытий из этого материала возрастают ( $\rho_{V_{20}}=10^{15}$  Ом·см,  $E_{пр_{20}}=50$  кВ/мм). Твердость покрытий независимо от режима отверждения составляет 0.7 по прибору М-3.

Использование полиорганосилазанов в качестве связующего органосиликатного материала позволило получить композиции, покрытия из которых после термообработки обладают стойкостью к органическим растворителям, имеют высокую твердость. Покрытия из таких материалов способны длительно эксплуатироваться при температурах 300—400° С, стойки к резким перепадам температуры, имеют высокие электроизоляционные свойства. Некоторые материалы этой группы (НО) после отверждения при 20° С в течение 24 ч образуют покрытия с высокой твердостью и высокими физико-химическими свойствами.

Органосиликатные материалы позволили улучшить параметры выпускаемых резисторов. Комплекс ценных свойств органосиликатных материалов дает возможность в дальнейшем создать принципиально новые конструкции резисторов, которые будут иметь преимущества по сравнению с ранее созданными резисторами по величине номинальной мощности, весу, габаритам, диапазону рабочих температур, высокой надежности, стойкости в условиях тропического климата и т. д.

Необходимо сказать несколько слов относительно экономической эффективности применения органосиликатных материалов. В настоящее время нет возможности оперировать точными цифрами, так как масштабы применения органосиликатных материалов еще недостаточно велики, а стоимость материалов сравнительно высока. Однако при условии внедрения массовопоточного производства и комплексном рассмотрении вопросов создания резисторов будет обеспечен высокий экономический эффект.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А. И., Николаева Л. В. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л., 1970. 70 с.
2. Петцольд А. Эмаль. М., 1958. 317 с.
3. Белинская Г. В., Пешков И. Б., Харитонов Н. П. Жаростойкая изоляция обмоточных проводов. М.—Л., 1965. 99 с.
4. Белинская Г. В., Пешков И. Б., Харитонов Н. П. Жаростойкие обмоточные провода с тонкослойной изоляцией. — В кн.: Жаростойкие покрытия. Л., 1965, с. 156—161.
5. Белинская Г. В., Чекарева З. Ф. Электроизоляционные высокотемпературные покрытия на основе стеклоэмалей. — В кн.: Труды ГИЭКИ, вып. 11. М., 1969, с. 136—144.
6. Белинская Г. В., Чекарева З. Ф. Высокотемпературные стеклоэмалевые электроизоляционные покрытия. — В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 431—436.
7. Технология эмали и эмалирование металлов. Под ред. Варгина В. В. М., 1972. 316 с.
8. Николаева Л. В., Борисенко А. И. Гибкие стеклоэмалевые покрытия для хромелевой и алюмелевой проволоки. — В кн.: Жаростойкие покрытия. М.—Л., 1965, с. 147—155.
9. Борисенко А. И., Новиков В. В., Прихидько Н. Е., Митникова И. М., Чепик Л. Ф. Тонкослойные неорганические пленки в микроэлектронике. Л., 1972. 114 с.
10. Борисенко А. И., Николаева Л. В. Химия и технология тонких неорганических пленок. Л., 1973. 82 с.
11. Маликов Б. В., Харитонов Н. П. Основные этапы повышения качества проволочных резисторов с применением органосиликатных материалов. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 265—267.
12. Тареев Б. М., Яманова Л. В., Волков В. А., Ивлев Н. Н. Герметизация полимерными материалами в радиоэлектронике. М., 1974. 304 с.
13. Харпер Ч. Заливка электронного оборудования синтетическими смолами. М., 1969. 408 с.
14. Mandler N. Umspritzen von Bauelementen mit Niederdruckpreßmassen. — Plasterarbeiter, 1971, Bd 22, N 11, S. 801—804.
15. Weber F. Neue elektrische Isdierstoffe. — Mater. Desing Engng., 1965, vol. 62, N 5, p. 11—13.
16. Лее М. М. Опрессовка изделий порошкообразными пресскомпозициями. — В кн.: Электротехническая промышленность за рубежом. М., 1968, с. 34—35.
17. Anselen H., Keil W., Ludwig P. Verfahren zur Herstellung von Formkorporen auf Basis von Epoxydpolyaddukten. Патент ФРГ № 1301130, 1964.
18. Lississ A. Verfahren zur Herstellung von thermoreaktiven Epoxyd-kompositionen. Патент ФРГ № 308589, 1967.
19. Feller J. F., Labana S., Neuman S. Thermoset molding powders employing glycidyl methacrylate and aromatic amines. Патент США № 3652476, 1970.

20. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1964, 784 с.
21. Childs W. Pulverförmige härtbare Epoxihartmasse. Патент Швеции № 525929, 1966.
22. Markovitz M. Borosilicone materials and epoxy resins cured therewith. Патент США № 3687872, 1970.
23. Dowbenko R., Anderson C. C. Curable epoxy resin compositions containing organoimidazolium salt. Патент США № 3635894, 1969.
24. Dowbenko R., Anderson C. C. Metal salt complexes of imidazolium salts as curing agents for one part epoxy resins. Патент США № 3678007, 1971.
25. Левит Т. Г. Применение полимерных диэлектрических материалов. — Электротехн. пром-сть. Электротехн. матер., 1973, вып. 4 (33), с. 23—24.
26. Бакурина Н. К. Электроизоляционные материалы зарубежных фирм. — Электротехн. пром-сть. Электротехн. матер., 1973, вып. 4 (33), с. 21—23.
27. Aelony D. Storage — stable epoxy B-stage resins. — J. Appl. Polymer. Sci., 1969, N 1, p. 227—232.
28. Пресс-материал марок ЭП-60, ЭП-68. — Информационно-справочный лист. ЕИ 01302. Защитные и герметизирующие материалы. М. 1971, с. 1.
29. Пресс-материал марки ЭП-200. — Информационно-справочный лист. ЕИ 01092. Защитные и герметизирующие материалы. М., 1971, с. 2.
30. Лапицкий В. А., Прудкай П. А., Юрченко Н. А., Романцевич М. К. Полимерная композиция. Авт. свид. СССР № 357207, 1971. — Бюлл. изобр. и открытий, 1972, № 33, с. 47.
31. Лапицкий В. А., Пилипенко Т. И., Романцевич и др. Полимерная композиция. Авт. свид. СССР № 363722, 1973. — Бюлл. изобр. и открытий, 1973, № 4, с. 62.
32. Rogers B. S. The powder explosion — the current state. — Pigment and Resin Technol., 1972, vol. 1, N 10, p. 14—16.
33. Slater D. Anwendung des Epoxydharres zur Isolation von elektrischen Maschinen mittels pseudofließbarer Schicht. — Electrical insulation conference materials and application. Fourth conference. Washington, 1962, p. 65—66.
34. Brushwell W. Neue Entwicklungen aus der sicht der US-Lackindustrie. Pulverbeschichtung. — Farbe und Lack, 1972, Bd 78, N 8, S. 734—736.
35. Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л., 1971. 254 с.
36. Lange P. G., Selier P. Corngrößenverteilung und Eigenschaften von elektrostatischen Spritzpulvern. Verhalten der Pulverfraktionen beim Spritzen und nach dem Einbrennen. — Farbe und Lack, 1973, Bd 79, N 6, S. 509—517.
37. Альшиц И. Я. Полимерные покрытия металлических изделий. М., 1968, 65 с.
38. Рутто Р. А., Шустов В. П., Мионович Л. Л. Новое оборудование для нанесения полимерных покрытий. — В кн.: Достижения в производстве порошковых полимерных материалов и покрытий на их основе. Л., 1973, с. 69—73.
39. Мирабекиян Г. З. Зарядка аэрозолей в поле коронного разряда. — В кн.: Сильные электрические поля в технологических процессах. (Электронно-ионная технология). М., 1969, с. 20—39.
40. Андрианова Р. А., Певчев Б. Г. Зарядка частиц порошков полимерных материалов при распылении. — В кн.: Сильные электрические поля в технологических процессах. (Электронно-ионная технология). М., 1969, с. 49—60.
41. Беззубова Л. П., Наумова З. Н. Образование полупроводниковых и диэлектрических слоев в поле коронного разряда. — В кн.: Сильные электрические поля в технологических процессах. (Электронно-ионная технология). Л., 1969, с. 186—200.



42. Белый В. А., Юркевич О. Р. Анализ некоторых способов нанесения тонкослойных полимерных покрытий. — Пласт. массы, 1964, № 2, с. 28—32.

43. Антонинова Л. И. Метод электростатического нанесения покрытий порошкообразными полимерными материалами. — Лакокрасочн. матер. и их применение, 1967, № 4, с. 47—50.

44. Полякова К. К., Пайма В. И. Технология и оборудование для порошковых полимерных покрытий. М., 1972. 135 с.

45. Белый В. А., Климович А. Ф., Климович Г. А., Корецкая Л. С., Введенский Е. М. Аппарат для нанесения полимерных покрытий. Авт. свид. СССР № 280818, 1970. — Бюлл. изобр. и открытий, 1970, № 28, с. 106.

46. Норре М. Pulverlacke auf Basis von Epoxidharsen und die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften vom Härtertyp. — Defazet, 1973, Bd 27, N 11, S. 510—518.

47. Вандербург А. К., Пилипосян П. М. Эпоксидная напыленная изоляция. М., 1968. 52 с.

48. Vreess L. An Epoxide Powder Coating Competes with Glass—Enamelled Coating. — Plast Paint and Rubber, 1917, vol. 15, p. 93—94.

49. Neville R. G. Diepoxy polyaryl monomers and polymers and method for making same. Патент США № 3506612, 1967.

50. Payne W. L., Fetscher C. A. Epoxy resins cured with a tertiary amine complex of tetrachloror tetrabromophthalic acid. Патент США № 3497524, 1967.

51. Lantz W. L., Manasia J. P. Powdered heat-curable epoxy resin compositions and their preparation. Патент США № 3533985, 1966.

52. Landua A. J., Lantz W. L. Powdered heat-curable epoxy resin compositions of an adduct of a polyepoxide and an aromatic amine and 3-aminopyridine. Патент США № 3518220, 1970.

53. Alten R. A., Lantz W. Z. Rapid curing of luidized bed coating composition having improved flexibility. Патент США № 3477971, 1966.

54. Aelony D. Storage-stable epoxy B-stage resins. — J. Appl. Polymer Sci., 1969, vol. 13, N 1, p. 227—232.

55. Thomas R. J. Monooxazoline and oxazine cured epoxy resins. Патент США № 3640957, 1969.

56. Chakravorty A. P., Munje I. L., Debnath K. K. Akhtar Iqbal, Ganguli K. K. Epoxy based heat resins surface coatings. — Paintindia, 1972, vol. 22, N 9, p. 19—25.

57. Berghofer K. Tiger-Drylac. Pulverbeschichtung. — Metallbericht, 1972, N 11, p. 14—15.

58. Siemes A., Meinhard E. Werkwijze ter bereiding van een poedervorming bekledingsmaterial. Патент Нидерландов № 134229, 1968.

59. Фридман Е. И. Защита радиотехнических изделий тропикоустойчивыми порошковыми покрытиями. — Лакокрасочн. матер. и их применение, 1968, № 2, с. 20—23.

60. Вандербург А. К., Пилипосян П. М. Эпоксидная напыленная изоляция. — В кн.: Технический уровень электроизоляционных материалов и изделий. М., 1967, с. 35—40.

61. Протасов В. Н., Исхаков А. Ф. Исследование и разработка порошковых компаундов для защиты насосов и запорной арматуры от воздействия нефтепромысловых сточных вод. — В кн.: Новые лакокрасочные материалы, не содержащие органических растворителей. Л., 1975, с. 69—74.

62. Ардаматская М. В., Старобинец И. М. Применение порошковых полимерных материалов для покрытия элементов приборостроительной техники. — В кн.: Достижения в производстве порошковых полимерных материалов и покрытий на их основе. Л., 1973, с. 79—81.

63. Бляхман Е. М., Сычева Н. А., Иващенко С. А. Порошковые эпоксидные композиции для электроизоляционных и защитных покрытий. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе. Ч. I. Л., 1969, с. 10—12.

64. Непомнящий А. И., Гейкиш М. Р., Перикова М. А. и др. Порошковые краски на основе эпоксидных и полиэфирных смол, их свойства и применение. — В кн.: Новые материалы и покрытия аэродисперсного нанесения. Л., 1973, с. 8—12.

65. Мищенко А. В., Лямкина З. В., Баженова Г. А. Применение порошкообразных влагозащитных материалов в радиодеталестроении. — Электрон. пром-сть, 1972, № 4, с. 98—101.

66. Ломов Ю. М., Волошкин А. Ф., Лапицкий В. А. Эпоксидные порошковые композиции с повышенной термостойкостью. — В кн.: Новые материалы и покрытия аэродисперсного нанесения. Л., 1973, с. 13—17.

67. Дурманенко Н. А., Лапицкий В. А., Волошкин А. Ф., Ломов Ю. М. Свойства порошковых композиций на основе циклоалифатических диоксидов и области их применения. — В кн.: Новые материалы и покрытия аэродисперсного нанесения. Л., 1973, с. 16—17.

68. Попов Ю. И., Николаева Т. А., Володарский В. М. и др. Оборудование для производства термоотверждаемых порошковых красок. — В кн.: Достижения в производстве порошковых полимерных материалов и покрытий на их основе. Л., 1973, с. 58—63.

69. Неймарк Е. И. Синтез и свойства химически модифицированных кремнеземов. — Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1966, № 1, с. 102—105.

70. Кухарская Э. В., Федосеев А. Д. Органические производные силикатов со слоистой структурой. — Успехи химии, 1963, т. 32, вып. 9, с. 1113—1123.

71. Харитонов Н. П., Кротиков В. А. Изучение превращений, происходящих в органосиликатных материалах при температурах до 700° С. — В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., 1968, с. 316—326.

72. Weiß An., Ruff G., Weiß Al. Der Kationenaustausch bei der Glimmer-, Vermikulit- und Montmorillonitgruppe. — Z. anorgan. und allgem. Chem., 1958, Bd 297, H. 5—6, S. 257—287.

73. Weiß Ar. Ein Geheimnis des chinesischen Porzellans. — Angew. Chemie, 1963, Bd 75, N 16—17, S. 755—762.

74. Бетехин А. Г. Курс минералогии. М., 1961. 539 с.

75. Гримм Р. Е. Минералогия глин. М., 1959. 425 с.

76. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1971. 363 с.

77. Mitra R. P., Rajagopalan K. S. Base-exchange capacity of a clays and its upper limiting value. — Soil Sci., 1952, vol. 73, N 4, p. 349—360.

78. Веденеева Н. Е., Видулова М. Ф. Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии. Львов, 1952. 44 с.

79. Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. О гидратации и окислении слюд. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 2, с. 74—83.

80. Mitra R. P., Rajagopalan K. S. Titration curves of hydrogen mica. — Nature, 1942, vol. 162, p. 104—105.

81. Скорик Ю. И., Гилева К. Г., Кухарская Э. В., Федосеев А. Д. Увеличение числа поверхностных групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  в слоистых силикатах. — Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, № 5, с. 932—934.

82. Скорик Ю. И. Получение и исследование органических производных каолина и хризотил-асбеста. Автореф. канд. дисс. Л., 1966. 16 с.

83. Усков И. А. Наполнение полиметилметакрилата аминированным бетононитоном, вводимым непосредственно в мономер. — Высокомол. соед., 1960, т. 11, № 2, с. 200—203.

84. Походня Г. А., Вдовенко Н. В. Сорбция длинноцепочечных солей аминов на минералах. — Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 256—259.

85. Stöber W. Adsorptionseigenschaften und oberflächenstruktur von Quarzpulvern. — Kolloid. Z., 1956, Bd 145, S. 17—46.

86. Bochim H. P., Schneider M. Über die Hydroxylgruppen an der Oberfläche des amorphen silisiumdioxys «Aerosiel» und ihre Reaktionen. — Z. anorgan. und allgem. Chem., 1959, Bd 301, S. 326—335.
87. Кухарская Э. В., Скорик Ю. И., Гилева К. Г. Механохимическое получение привитых сополимеров асбеста с каучуками. — Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, вып. 10, с. 2370—2372.
88. Тихомиров В. Б. Полимерные покрытия в атомной технике. М., 1965, 276 с.
89. Давыдов В. Я., Киселев А. В. Взаимодействие гидроксильных групп поверхности кремнезема с молекулами воды и спиртов. — Коллоидн. ж., 1968, т. 22, с. 293—300.
90. Киселев А. В. Влияние природы адсорбента, неоднородности поверхности и взаимодействия адсорбент—адсорбат на адсорбционные свойства твердых тел. — Вестн. МГУ, 1962, № 1, с. 5—20.
91. Киселев А. В., Королев А. Я., Петрова Р. С., Щербак ова Л. Д. Влияние степени химического модифицирования поверхности кремнезема тетраметилхлорсиланом на адсорбцию паров азота и криптона. — Коллоидн. ж., 1960, т. 22, № 6, с. 671—679.
92. Edwards H. Study of the reactions of surface hydroxyl groups of a chrysotile asbestos with organic silanes by means of infra-red spectroscopy. — J. Appl. Chem., 1970, vol. 20, N 3, p. 76—79.
93. Неймарк И. Е., Чертов В. М., Штейнфайн Р. Ю., Кругликова Н. С. Синтез специфических силикателей путем модифицирования их поверхности. — ДАН, 1960, № 132, с. 1356—1359.
94. Худобин Ю. И., Козловская Г. М., Харитонов Н. П. Взаимодействие триалкил(арил)силанов с силикатами слоистой структуры. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1966, т. 2, № 8, с. 1492—1496.
95. Козловская Г. М., Харитонов Н. П. Взаимодействие триэтоксисилана с силикатами слоистой структуры. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 186—191.
96. Батяев Е. А., Харитонов Н. П. Модифицирование слоистых силикатов монофункциональными кремнеорганическими соединениями, имеющими триэтилсилильную группу. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1969, т. 5, № 1, с. 143—147.
97. Харитонов Н. П., Глушкова Н. Е., Жукова А. С. Взаимодействие силанолов с силикатами. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1970, т. 6, № 1, с. 59—62.
98. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Нилова Г. П. О реакционной способности поверхности некоторых слоистых силикатов. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 9, с. 1689—1691.
99. Минченко В. В., Ничипоренко С. П., Кукольский Е. Г. Получение органокаолинитов и свойства их дисперсных структур. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968, с. 174—177.
100. Noll W. Chemie und Technologie der Sillicone. Weinheim-Bergst, 1960. 460 S.
101. Кукольский Е. Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсной средой. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968, с. 18—22.
102. Давыдов А. Б., Иванова З. Г. Предварительная обработка асбеста — наполнителя пластмасс — и его сорбционные свойства. — Пласт. массы, 1965, № 1, с. 41—44.
103. Топоров Н. А., Харитонов Н. П., Кротиков В. А. Органосиликатные материалы. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1967, т. 3, № 4, с. 603—608.
104. Андриевская Г. Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., 1966. 370 с.
105. Давыдов В. Я., Киселев А. В. Взаимодействие гидроксильных групп поверхности кремнезема с молекулами воды и спиртов. — Коллоидн. ж., 1968, № 3, с. 353—358.

106. Некряч Е. Ф., Самченко З. А. Сорбция водяных паров и теплота смачивания силикагелей. — Коллоидн. ж., 1960, т. 22, с. 293—300.

107. Glazer J. Monolayer studies of some ethoxilin resin adhesives and related compounds. — J. Polymer Sci., 1954, vol. 13, N 70, p. 355—370.

108. Групе N. A. The adhesive properties of epoxy resins. — J. Appl. Chem., 1956, vol. 6, N 7, p. 303—310.

109. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. 964 с.

110. Савельев В. К., Чернышев Ю. И. Взаимодействие эпоксидных соединений с поверхностными функциональными группами кремнеземов. — Электрон. техн. Сер. мат., 1973, № 1, с. 106—108.

111. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М., 1965, 412 с.

112. Голубенкова Л. И. Модифицированные теплостойкие эпоксидные смолы и материалы на их основе. Сообщение на V полимерной школе, посвященной методам синтеза и исследования термостойких полимеров. Препринт. Гомель, 1972, 30 с.

113. Голубенкова Л. И., Никонова С. П., Шабаш А. Н., Акутин М. С. Взаимодействие эпоксидных и полиэфирных смол со стеклянным волокном. — Пласт. массы, 1968, № 5, с. 36—37.

114. Андриевская Г. Д., Ю. А. Горбаткина, Замотова А. В. и др. Влияние модифицирования поверхности стеклянных волокон на адгезию и механическую прочность стеклопластиков. — Механ. полимеров, 1965, № 1, с. 93—99.

115. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М., Казанский Ю. Н. Исследование влияния процессов, происходящих на границе стекловолокно—связующее, на прочность стеклопластиков. — Механ. полимеров, 1965, № 1, с. 26—35.

116. Андреевская Г. Д., Ширяева Г. В. Влияние химического состава стекла и модифицирования его поверхности на адгезию бутадиенового полимера. — Высокомолекуляр. соед., 1963, № 5, с. 1733—1738.

117. Тульбович Б. И., Приймак Э. И. Адсорбция эпоксидной смолы на кремнеземистых наполнителях. — Ж. физ. химии, 1969, т. 43, № 4, с. 960—962.

118. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. 186 с.

119. Баутман Л. Армированные волокнами пластики. — В кн.: Современные композиционные материалы. М., 1970, с. 414—504.

120. Weber F. Epoxhydharz — Preßmasse. — Kunststoffe, 1963, Bd 53, N 10, S. 690—696.

121. Андрианов К. А. Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции. М.—Л., 1961. 326 с.

122. Крешков А. П. Кремнийорганические соединения в технике. М., 1956. 289 с.

123. Тростянская Е. Б. Отверждение олигомеров на поверхности минеральных наполнителей. — В кн.: Наполнители полимерных материалов. М., 1959, с. 3—8.

124. Бляхман Е. М., Гофман П. Е., Ботвинкина А. А. Теплостойкие композиции на основе эпоксидно-циануровой смолы ЭЦ. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпоксидных смол и материалов на их основе. Ч. I. Л., 1969, с. 15—24.

125. Бляхман Е. М. Исследования в области эпоксидных смол и материалов на их основе. Автореф. докт. дисс. Л., 1973, 18 с.

126. Zissis A. Verfahren zur Herstellung von thermoreaktiven Epoxhydkompositionen. Патент ФРГ № 313363, 1967.

127. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1964. 784 с.

128. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. 441 с.

129. Циркин М. З., Дулицкая Г. М. Свойства некоторых теплостойких эпоксидных стеклотекстолитов. — В кн.: Новые материалы на

основе эпиксидных смол, их свойства и области применения. Ч. I, Л., 1974, с. 44—49.

130. Яснопольский В. Д., Меджидов А. А. Синтез некоторых эпиксидных смол. — Высокомол. соед., 1961, № 1, с. 3—6.

131. Акутин М. С., Стальнова И. О., Меньшутин В. П. О новых направлениях в области получения эпиксидов и материалов на их основе. — В кн.: Новые материалы на основе эпиксидных смол, их свойства и применение. Ч. I, Л., 1974, с. 15—20.

132. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М. и др. Способ получения эпиксифенольных олигомеров. Авт. свид. СССР № 390116, 1973. — Бюлл. изобр. и открытый, 1973, № 30, с. 82.

133. Batzer H. Obtaining use of dielectrics. Патент США № 3759954, 1971.

134. Яснопольский В. Д., Меджидов А. А. Синтез некоторых эпиксидных смол. — Высокомол. соед., 1961, № 1, с. 3—6.

135. Ковырина Н. В., Кольцова Т. Н. Новые материалы на основе аминэпиксидных олигомеров и их свойства. — В кн.: Новые материалы на основе эпиксидных смол, их свойства и области применения. Ч. I, Л., 1974, с. 31—34.

136. Лапидский В. А., Пилипенко Т. И., Латышко Т. К. и др. Высокопрочные композиции на основе новых эпиксиаминовых смол. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпиксидных смол и материалов на их основе. Ч. I, Л., 1969, с. 30—33.

137. Лапидский В. А., Волошкин А. Ф. Эпиксифенольные порошковые композиции и свойства покрытий на их основе. — В кн.: Состояние и перспективы производства и применения эпиксидных смол и материалов на их основе. Ч. II, Л., 1969, с. 15—18.

138. Lee M. M. An Epoxy Resin with High Heatresistance. — Electrical insulation conference materials and application. Fourth conference. Washington, 1962, p. 147—150.

139. Аврасин Я. Д., Доброхотова Р. А., Волкова Л. И., Бляхман Е. М. Стеклотекстолиты с повышенной термостойкостью на основе полифункциональных эпиксидных смол. — Пласт. массы, 1974, № 4, с. 53—55.

140. Jellinek K. Epoxidharze. — Kunststoffe, 1972, Bd 62, N 10, S. 659—663.

141. Maden I. I., Burhaus A. S., Pitt C. F. Synthèse et stéréochimie de diepoxides cyclaniques symétriques. — Adhesive Age, 1965, N 8, p. 22—23.

142. Либина С. А., Гурман И. М., Миронова Н. Ф., Климина В. В. Эпиксидные смолы на основе дициклопентадиена и его эфиров. — Пласт. массы, 1965, № 2, с. 15—16.

143. Горбунов В. Н., Филипенко Д. М. Термореактивные композиции на основе моноокиси винилциклогексена. — Пласт. массы, 1968, № 6, с. 18—21.

144. Cornils B., Payer R. Derivatives of a deciclopentadien are important initial combinations of organic synthesis. — Chem. Ztg., 1974, Bd 98, N 2, S. 70—76.

145. Soldatos A. C., Burhaus A. S. Cycloaliphatic epoxy resins with improved strength and impact coupled with high heat distortion temperature. — Industr. and Engng. Chem. Product Res. and Development, 1970, vol. 9, p. 296—300.

146. Батог А. Е., Кирюшина Н. П. О синтезе циклоалифатических эпиксидных соединений на основе циклических ацеталей *o*-оксibenзальдегида. — В кн.: Эпиксидные смолы и материалы на их основе. Донецк, 1975, с. 29—34.

147. Козлова Л. В., Батог А. Е., Шологов И. М. Синтез и исследование некоторых алифатических-циклоалифатических смол. — В кн.: Эпиксидные смолы и материалы на их основе. Донецк, 1975, с. 23—28.

148. Белая Э. С. Циклоалифатическая смола УП-612. Информационное письмо № 1 УкрНИИПМ, Донецк, 1970. 2 с.

149. Б а т о г А. Е. Циклоалифатическая смола УП-632. Информационное письмо № 3 УкрНИИПМ. Донецк, 1970. 2 с.

150. Ч е р н я к К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., 1963, 255 с.

151. Ф р о м б е р г М. Б., А н д р и а н о в К. А., З а б ы р и н а К. И. Блок-полимеры из полиорганосилоксанов для электроизоляционных покрытий воздушной сушки. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Вып. 4. Л., 1958, с. 32—36.

152. С е р о в а Т. Н., Б е й л и н с о н Ю. Я., Г о л ь д ш т е й н Ж. И. и др. Новые термостойкие эпоксидно-кремнийорганические составы. — В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Ч. I, Л., 1974, с. 61—64.

153. А н д р и а н о в К. А., Ф р о м б е р г М. Б., З а б ы р и н а К. И. С о р о к и н а Л. И. Привитые сополимеры из полиорганосилоксанов и эпоксидные смолы. — Высокомолекулярное соединение, т. 3, № 11, с. 1692—1697.

154. В о л к о в а Л. И., К и с е л е в Б. А., Л е з н о в Н. С. Смешанные эпоксидно-кремнийорганические смолы для термостойких стекло-текстолитов. — Пласт. массы, 1959, № 1, с. 56—59.

155. Л о с е в П. П., Т р о с т я н с к а я Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., 1960, 574 с.

156. П а к е н А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. 963 с.

157. П е т р а ш к о А. И., А н д р и а н о в К. А. Исследование совместной каталитической полимеризации полиорганосилоксанов с эпоксидной смолой в присутствии полиалюмофенилсилоксана. — Пласт. массы, 1964, № 11, с. 26—27.

158. С о р о к и н М. Ф., Ш о д э Л. Г., С т о к о з е н к о В. Н. Термостойкие эпоксидные полимеры с имидными и амидными звеньями в основной цепи. — В кн.: Новые материалы на основе эпоксидных смол, их свойства и области применения. Ч. I, Л., 1974, с. 21—22.

159. Л и п а т о в Ю. С. Некоторые физико-химические аспекты механизма усиления пластических масс наполнителями. — В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Киев, 1965, с. 56—63.

160. С о л о м к о Е. П., У с к о в И. А. О термомеханическом исследовании наполненных полимеров. — В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Киев, 1965, с. 77—84.

161. Х а р и т о н о в Н. П., Я м а н о в С. А., К р и в о в В. А. Жаростойкая органосиликатная электрическая изоляция. — В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., 1967, с. 178—183.

162. Л а ш е в Е. К. Слюда. М., 1948. 295 с.

163. Т а л ь к. (Минералогия, добыча, исследование свойств, использование в промышленности). Под ред. И. Д. Финкельштейна. М. 141 с.

164. С о б о л е в а М. В., С о б о л е в И. Д. Ломкий хризотил-асбест. М., 1965, 65 с.

165. D e u e l H. Organische Derivate von Tonmineralen. — Ber. Dtsch. keram. Ges., 1954, Bd 31, S. 1—7.

166. Ц в е т к о в А. И. Материалы по термическому исследованию минералов. III. Слюда. — В кн.: Тр. Ин-та геологии и геохимии. Вып. 4. М., 1956, 168 с.

167. Ф е д о с е е в А. Д., Г р и г о р ь е в а Л. Ф., М а к а р о в а Т. А. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. М.—Л., 1966. 184 с.

168. Исследования в области химии силикатов и окислов. Под ред. А. И. Августиника. М., 1965. 309 с.

169. Т а л ь к как минерал и полезное ископаемое. Под ред. В. П. Петрова. М., 1961. 143 с.

170. К а л и н и н а Н. Е., Г и л е в а К. Г., Х о м у т о в а Е. Г. Микроанализ силикатов. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., 1966, с. 61—66.



171. Терентьев А. П., Киреева А. И. Микроопределение активного Н-атома при помощи эфирного раствора магнийодметила (реактив Чугаева). — Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, с. 172—175.
172. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. 202 с.
173. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Под ред. Бусева А. И. М., 1963. 350 с.
174. Michaux C. Preparation et applications des charges inorganiques. — Bull. techn. Polymer., 1972, N 2, p. 26.
175. Шентенкова И. А., Харитонов Н. П., Островский В. В. Модификация слоистых силикатов эпихлоргидрином. — В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975, с. 211—215.
176. Сидякин П. В. ИК-спектроскопическое исследование процесса отверждения эпоксидов аминами. — Высокомол. соед., 1972, А14, № 5, с. 979—982.
177. Сидякин П. В. Радиационные превращения в эпоксидных олигомерах на основе эпихлоргидрина и *n,n'*-диоксифенилпропана. — Высокомол. соед., 1971, А13, № 10, с. 2195—2198.
178. Зевин Л. С., Хейнер Д. М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., 1965. 104 с.
179. Харитонов Н. П., Шентенкова И. А., Островский В. В. Эпоксипроизводные мусковита. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1974, т. 10, № 9, с. 1678—1681.
180. Смирнова Р. И., Жариков А. А. Резисторы в микроэлектронике. М., 1970. 49 с.
181. Ткаченко Д. Г. Надежность радиоэлектронной аппаратуры. М., 1966. 8 с.
182. Рахлин И. В. Экономическая оценка долговечности и надежности изделий из полимерных материалов. — В кн.: Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. М., 1969, с. 222—226.
183. Волк М., Леффорд Ж., Стетсон Р. Герметизация электротехнической и радиоэлектронной аппаратуры. М.—Л., 1966, 368 с.
184. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., 1963, 256 с.
185. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Филина Л. В. Изучение физико-механических свойств наполненных полиорганосилоксанов. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 192—197.
186. Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Лысиков Б. В. Испытание органосиликатного пресс-материала ВНИМ-1 в условиях активной зоны реактора ИВВ-2. — Атомная энергия, 1970, т. 29, вып. 3, с. 184—186.
187. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Малинина Е. А. Высоконагревостойкие органосиликатные пресс-порошки типа ВНИМ. — В кн.: Исследование в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975, с. 195—197.
188. Киселев Б. А., Грибова А. М., Михальский А. И., Жердев Ю. В. Отверждение эпоксидной смолы кремнийорганическим эфиром. — Пласт. массы, 1967, № 2, с. 30—33.
189. Хрусталева Е. Н., Голубков Г. Е., Жинкин Д. Я. и др. Новый отвердитель, повышающий термостойкость эпоксидных смол. — Пласт. массы, 1970, № 1, с. 12—14.
190. Шентенкова И. А., Коневичев Б. Н. Термостойкие пресс-материалы для герметизации проволочных резисторов. — В кн.: Материалы, технологические процессы и оборудование для защиты и герметизации элементов и узлов РЭА. М., 1975, с. 55—58.
191. Нейман М. Б., Коварская Б. М., Язвикова М. П. и др. Исследование деструкции конденсационных смол. III. Термоокислитель-



ная деструкция отвержденных эпоксидных смол. — Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 4, с. 602—606.

192. Paterson-Jones I. G., Percy V. A., Giles R. G. F., Stephen A. M. Thermodestruction of model combinations of epoxy resins hardened with amines. — J. Appl. Polym. Sci., 1973, vol. 17, N 6, p. 1867—1876

193. Коварская Б. М., Жигунова И. Е. О термодеструкции эпоксифенольных смол. — Пласт. массы, 1964, № 7, с. 17—19.

194. Ануфриев Г. С., Поздняков О. Ф., Регель В. Ф. Применение метода масс-спектрометрии для исследования термодеструкции полимеров. — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 834—839.

195. Нейман М. Б., Коварская Б. М., Левантовская И. И. и др. Исследование термической деструкции конденсационных смол. III. Термическая деструкция отвержденных эпоксидных смол. — Пласт. массы, 1960, № 7, с. 17—20.

196. Пойманов А. М., Журавлев Н. С., Лебедев Ю. В. Кремнийорганический пресс-материал для изготовления и герметизации деталей полупроводниковых приборов и интегральных схем. — В кн.: Материалы, технологические процессы и оборудование для защиты и герметизации элементов и узлов РЭА. М., 1975, с. 46—47.

197. Шентенкова И. А., Харитонов Н. П., Каневичев Б. Н. Органосиликатный порошок на основе эпоксидной смолы для герметизации проволочных резисторов. — В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975, с. 243—250.

198. Харитонов Н. П., Шентенкова И. А. Органосиликатные материалы на основе эпоксидных смол. — В кн.: Тезисы II Всес. конф. по эпоксидным мономерам и эпоксидным смолам. Днепропетровск, 1974, с. 271—272.

199. Чегадаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская И. С. Фторопласты. Л., 1960. 192 с.

200. Лазар М., Радор Р., Климан Н. Фторопласты. М., 1965. 304 с.

201. Справочник по электротехническим материалам. Т. 2. Под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. М., 1974. 616 с.

202. Андрианов К. А. Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики. М.—Л., 1964. 376 с.

203. Керамика и огнеупоры. Под ред. П. П. Будникова и А. М. Черепанова. М., 1963. 108 с.

204. Полякова И. И., Кудрявцев В. В. Жаростойкая электроизоляция холоднокатаной трансформаторной стали. — Электротехн. пром-сть, 1963, № 6, с. 11—12.

205. Абромишвили Д. А., Бржезанский В. И., Пархоменко В. И. Электрические характеристики слюдопласта с жаростойкими связующими. — Электротехника, 1966, № 10, с. 47—50.

206. Варденбург А. К., Курочкина И. Н., Геворкян Э. Т. Жаростойкие электроизоляционные материалы на основе фосфатов. — Электроника, 1967, № 2, с. 54—55.

207. Терентьева В. С., Герасева Е. Л., Шестова В. Ф. и др. К некоторым вопросам по покрытиям на ниобиевый сплав ВН-3. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 509—512.

208. Бурыкина А. Л. Покрытия из карбидов циркония и ниобия на ниобии, тантале, молибдене и вольфраме. — В кн.: Температурустойчивые защитные покрытия. Л., 1968, с. 74—81.

209. Фрейзер А. Г. Высокотемпературостойкие полимеры. М., 1971. 296 с.

210. Самсонов Г. В. Некоторые вопросы теории образования покрытий из тугоплавких соединений. — В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., 1967, с. 7—16.

211. Аппен А. А. Жаростойкие неорганические покрытия на стали. Л., 1961. 31 с.

212. Аппен А. А. Температурустойчивые неорганические покрытия. Л., 1967. 239 с.
213. Милс Р. Н., Льюис Ф. М. Силиконы. М., 1964. 255 с.
214. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., 1962. 327 с.
215. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. М. Б. Неймана. М., 1964. 332 с.
216. Химия и технология кремнийорганических эластомеров. Под ред. В. О. Рейхсфельда. Л., 1973. 176 с.
217. Харитонов Н. П., Соколова Г. Г. Антикоррозийные свойства покрытий из органосиликатных материалов. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 382—387.
218. Моисеев А. Ф. Перспективы применения теплостойких кремнийорганических покрытий для защиты от коррозии. — В кн.: Применение полимеров в антикоррозийной технике. М., 1962, с. 8—14.
219. Константинова Н. Г., Жданов А. А., Андрианов К. А. и др. Термостойкие лакокрасочные покрытия на основе кремнеорганических полимеров. — В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Вып. 4. Л., 1958, с. 24—28.
220. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М., 1973. 400 с.
221. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. М., 1960. 710 с.
222. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., 1975. 296 с.
223. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А. и др. Термогравиметрическое исследование деструкции некоторых кремнийорганических полимеров. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 7. М., 1966, с. 33—38.
224. Голдовский Е. А., Кузьминский А. С., Горхова Т. Е., Долгопоск С. Б. Термическая и термоокислительная стабильность ариленсилоксановых полимеров различных типов. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 7. М., 1966, с. 18—21.
225. Грубер В. Н., Клебанский А. Л., Дегтева Т. Г. и др. Влияние надмолекулярной структуры на термостойкость силоксановых эластомеров. — Высокомогл. соед., т. 7, 1965, с. 462—467.
226. Варламова Н. В., Андрианов К. А., Северный В. В. и др. Синтез и исследование свойств полиорганосилоксанов разветвленного строения с гетероатомами Ti и P в составе полимера. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 4. М., 1966, с. 86—89.
227. Андрианов К. А., Аснович Э. З., Бебчук Т. С. и др. Синтез полихлорорганосилоксанов и исследование их термической устойчивости. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 4, 1966, с. 98—104.
228. Андрианов К. А., Курашева Н. А. Синтез титандиметилсилоксановых олигомеров и полимеров и исследование их свойств. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 3. М., 1967, с. 11—14.
229. Грубер В. Н., Панченко Б. И. Синтез силоксановых и гетеросилоксановых полимеров методом гидролитической поликонденсации. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 3. М., 1967, с. 31—34.
230. Жиякина Л. Н., Северный В. В., Алтухова Т. Ф. Синтез и свойства полиметилфенилсилоксанов, содержащих гетероатомы в молекуле полимера. В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 3. М., 1967, с. 77—81.
231. Фромберг М. Б. Теплостойкие электроизоляционные покрытия. — Тр. ВЭИ. 1959, вып. 65, 112 с.
232. Харитонов Н. П. Исследования в области кремнийорганических соединений и материалов на их основе. — В кн.: Проблемы химии силикатов. Л., 1974, с. 278—294.

233. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Тихомолова К. П., Петрова З. М. Исследование твердых продуктов термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 176—179.

234. Иванов В. С., Харитонов Н. П., Смирнова В. К. и др. Радиационная прививка имидов малеиновой кислоты к полиорганосилоксанам. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 171—177.

235. Буслаев Г. С., Шепурев Э. И., Харитонов Н. П., Ларионова О. А. Синтез полимеров с реакционноспособными кремнийсодержащими группами и взаимодействие их с силикатами. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 181—186.

236. Буслаев Г. С., Шепурев Э. И., Харитонов Н. П. Повышение адгезии сополимеров метилметакрилата к силикатным поверхностям. — В кн.: Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике. Л., 1968, с. 68—73.

237. Буслаев Г. С., Шепурев Э. И., Харитонов Н. П., Ларионова О. А. Синтез и изучение свойств сополимеров метилметакрилатдиэтоксиметилсилана с метилметакрилатом. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 180—184.

238. Сидорович А. С., Буслаев Г. С., Шепурев Э. И. и др. Термомеханические и дифференциально-термические исследования композиций сополимеров метилметакрилата и винилтриэтоксисилана с аэросилом. — Высокомолекулярное соединение. Сер. Б, 1972, т. 14, вып. 10, с. 749—752.

239. Буслаев Г. С., Шепурев Э. И., Харитонов Н. П., Иванова В. Г. Исследование свойств сополимеров винилтриэтоксисилана со стиролом и метилметакрилатом. — Ж. прикл. химии, 1972, т. 45, вып. 10, с. 2157—2160.

240. Буслаев Г. С., Шепурев Э. И., Харитонов Н. П. и др. Применение карбоцепных полимеров с этоксисилильными группами в качестве связующего для стеклопластиков. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 235—238.

241. Лютый В. П., Харитонов Н. П. Сополимеризация непредельных кремнийорганических полиэфиров с виниловыми мономерами. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 11, с. 2052—2054.

242. Лютый В. П., Харитонов Н. П., Лютая О. Н., Васильева И. Б. Механические свойства компаундов на основе кремнийорганического полималеината. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 177—181.

243. Власов Ю. Г., Островский В. В., Харитонов Н. П., Нефедов В. Д. Изучение кинетики удаления воды из хризотилового асбеста. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1968, т. 4, № 5, с. 798—800.

244. Буслаев Г. С., Харитонов Н. П., Платонова В. И. Взаимодействие силикатов с некоторыми неорганическими и кремнийорганическими хлорсодержащими соединениями. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1965, т. 1, № 9, с. 1607—1613.

245. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Филина Л. В. и др. О термическом отверждении композиций, содержащих полиметилфенилсилоксан и тонкодисперсные слоистые силикаты. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1970, т. 6, № 2, с. 362—367.

246. Харитонов Н. П. Некоторые теоретические аспекты получения органосиликатных материалов. — В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л., 1972, с. 262—269.

247. Харитонов Н. П. Органосиликатные материалы и их применение. — В кн.: Жаростойкие покрытия. М.—Л., 1965, с. 138—146.

248. Харитонов Н. П. Органосиликатные материалы и их применение. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 198—212.

249. Кротиков В. А., Нечаев Б. П., Сизова Л. К.,

Нефедов В. Д., Филина Л. В. Исследование порообразования в полиорганосилоксансилькатных композициях при действии повышенных температур. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 387—392.

250. Харитонов Н. П. Состояние и перспективы работ в области органосиликатных материалов. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 190—196.

251. Филина Л. В., Кротиков В. А., Харитонов Н. П. Исследование полиорганосилоксанов в процессе получения электротехнической керамики на основе композиций с хризотилowym асбестом. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 238—242.

252. Иванов В. С., Харитонов Н. П., Смирнова В. К. Химически- и радиационностойкие покрытия. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 372—379.

253. Клементьев А. А., Чамин Н. Н., Харитонов Н. П., Соколова Г. Г., Толкачев Н. Ф. Применение покрытий из органосиликатных материалов на тепловых электростанциях. Л., 1972. 20 с.

254. Веселов П. А., Харитонов Н. П., Аппен А. А., Кузнец А. С. Изучение влияния стекол на свойства органосиликатных материалов. — В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л., 1972, с. 269—277.

255. Харитонов Н. П., Веселов П. А., Кузнец А. С. Вакуумноплотные соединения на основе органосиликатных материалов. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 402—405.

256. Веселов П. А., Харитонов Н. П., Аппен А. А. Электроизоляционные жаростойкие покрытия из органосиликатных материалов для применения при температурах до 1200° С. — В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л., 1968, с. 218—223.

257. Веселов П. А., Харитонов Н. П., Худобин Ю. И. и др. Жаростойкие покрытия на основе модифицированных органосиликатных материалов. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 366—372.

258. Шепурев Э. И., Харитонов Н. П., Буслаев Г. С. Повышение устойчивости суспензий органосиликатных материалов. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 421—423.

259. Харитонов Н. П., Степанов К. Н., Нечаев Б. П. и др. Органосиликатные материалы, их свойства и области применения. Л., 1972. 36 с.

260. Мандельштам А. Э., Долгов Б. Н., Харитонов Н. И. и др. Трубчатый электронагревательный элемент с кремнеорганической термоизоляцией водонепроницаемого исполнения. — В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Л., 1958, с. 18—23.

261. Кривцов В. А., Харитонов Н. П. Микротермопары для точных измерений температуры. Л., 1966, 40 с.

262. Харитонов Н. П., Кривцов В. А. Органосиликатные материалы в теплофизических исследованиях. Л., 1975. 204 с.

263. Синицын М. П., Редькин В. А., Харитонов Н. П., Жунко В. И. Экономическая эффективность применения органосиликатных материалов. Л., 1972. 32 с.

264. Харитонов Н. П. Органосиликатные покрытия для различных отраслей народного хозяйства. — В кн.: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л., 1975, с. 339—345.

265. Синицын М. П. Экономическая эффективность производства и применения органосиликатных материалов. — В кн.: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л., 1975, с. 345—350.

266. Goossens J. C. Curable composition. Патент США № 3296195, 1963.

267. Dietrich H., Georgii B., Zeitler G. Verfahren zur Herstellung feinteilige Feststoffe enthalten der Formmassen auf Basis von Po-

lyolefinen. Патент ФРГ № 1217060, 1963.

268. Naughton E. T. Vulcanisable organopolysiloxane compositions. Патент Великобритании № 1028044, 1963.

269. Nitzsche S., Wick M., Hittmair P., Wohlfarth E. Unter Ausschluss von Wasser lagerfähige, bei Raumtemperatur zu Elastomeren hartende Organopolysiloxanformmassen. Патент ФРГ № 1260140, 1966.

270. Bulbenko G. F. Sealant composition and process. Патент США № 3297473, 1964.

271. Nadler C. Silicone rubber composition containing corrosion inhibiting curing agent. Патент США № 3364161, 1967.

272. Лютый В. П., Харитонов Н. П. Кремнийорганические полиэфирные компаунды. — В кн.: Новые компаунды, применяемые в радиоэлектронике. Л., 1968, с. 45—57.

273. Bartell J. F., Ross M. E. Thermally stable sealants from fluoroalkyl siloxanes, zirconium silicate, and ceric hydrate. Патент США № 3386945, 1968.

274. Boot J. Silylamiesiloxanes and polyfunctional acids for encapsulating compositions. Патент США № 3291772, 1962.

275. Rösler H., Reuther H. Verfahren zur Herstellung eines teilweise plastischen und Klebfähigen, jedoch in ausreichendem Umfang formbeständigen, gegen erhöhte Temperaturen und gegen Chemikalien bestandigen Werkstoffs aus Polyorganosiloxanen. Патент ГДР № 59391, 1966.

276. Южелевский Ю. А., Тимофеева Н. П., Гринцевич И. Г., Новикова Г. Е. Свойства метилпропилсилоксановых каучуков и вулканизаторов на их основе. — В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975, с. 235—237.

277. Ростик Г. В., Югеев Ю. Н. Применение кремнийорганических эластомеров при ремонте энергооборудования. — В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975, с. 250—252.

278. Агнивцев Ю. Г., Хижа Г. С., Петров В. А. Бескорпусная герметизация полупроводниковых приборов кремнийорганическими компаундами. — В кн.: Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Л., 1975, с. 252—255.

279. Сычев М. М. Научные основы поиска и проектирования новых вяжущих систем. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., 1975, с. 3—5.

280. Федоров Н. Ф., Кожевникова Л. В. Основы технологии получения вяжущих веществ со специальными электрофизическими свойствами. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., 1975, с. 11—12.

281. Румянцев П. Ф., Харитонов Н. П. Органоминеральные связующие и их применение. — В кн.: Применение неорганических адгезивов и вяжущих в технике. Л., 1975, с. 5—6.

282. Крылов О. С. Исследования в области фосфатных вяжущих систем. — В кн.: Нестроительные вяжущие вещества. Л., 1975, с. 12—17.

283. Сычев М. М. Неорганические клеи. Л., 1974. 160 с.

284. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., 1968. 592 с.

285. Кардашов Д. А. Новые эпоксидные клеи. Л., 1971. 32 с.

286. Справочник по пластическим массам. Т. 2. Под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина. М., 1969. 518 с.

287. Пахомов В. И., Гольдштейн Ж. И., Войтенко Л. И. Вакуумноплотный клей. — Произв.-техн. бюл., 1969, № 12, с. 42—43.

288. Веселова Т. Е., Калинин С. Ф., Фокина А. П. Высокотемпературные клеи К-300-61 и К-400. — Обмен опытом в радиопром-сти, 1966, № 10, с. 26—27.

289. Пахомов В. И. Термостойкие клеи на основе кремнийорганических смол. — В кн.: Клеи и технология склеивания. М., 1960, с. 126—128.

290. Балицкий А. В. Технология изготовления вакуумной аппаратуры. М., 1974. 312 с.

291. Артамохин Н. И., Михеева В. В., Шаронова М. С. Склеивание неметаллических материалов. — Машиностроитель, 1967, № 12, с. 32—34.
292. Кудишина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А. Некоторые аспекты создания теплостойких клеев. — В кн.: Клей и соединения на их основе. Ч. I. М., 1970, с. 25—27.
293. Харитонов Н. П., Нечаев Б. П., Худобин Ю. И., Кротиков В. А. и др. Органосиликатные материалы, их свойства и области применения. Л., 1973. 36 с.
294. Харитонов Н. П., Яманов С. А. Органосиликатные материалы в электротехнике. — Электротехн. пром-сть, 1965, вып. 257, с. 14—18.
295. Евдокимов Ф. К., Кавос Х. В., Никитюк Е. П., Харитонов Н. П., Худобин Ю. И. Термовлагостойкие покрытия деталей электроизмерительных приборов. — Приборы и средства автоматизации, 1962, № 6, с. 363—366.
296. Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Вологдин И. В. и др. Применение покрытий из органосиликатного материала ВН-30 для антикоррозийной защиты закладных деталей и сварных соединений в сборном железобетоне. Л., 1965. 32 с.
297. Аладьев А. Т., Харитонов Н. П. Стеклопластики на органосиликатном связующем. Л., 1970. 16 с.
298. Харитонов Н. П. Термовлагоэлектроизоляционные покрытия на основе кремнеорганических полимеров и их применение. Л., 1961. 39 с.
299. Кривцов В. А., Харитонов Н. П., Худобин Ю. И. Органосиликатные покрытия в теплофизических исследованиях. — В кн.: Высокотемпературные покрытия. М.—Л., 1967, с. 183—203.
300. Долгов Б. Н., Харитонов Н. П. Защитные покрытия на основе кремнеорганических полимеров. — Ленингр. пром-сть, 1958, № 4, с. 49—54.
301. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М. М. Гольдберга. М., 1974, 576 с.
302. Веселов П. А., Харитонов Н. П., Глушкова Н. Е. Модификация поверхности боросиликатного стекла кремнийорганическими соединениями. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 210—213.
303. Северный В. В., Тимофеева И. Б., Зайцева А. А. и др. Получение высокотеплостойких материалов на основе модифицированных полиорганосилоксанов. — В кн.: Кремнийорганические соединения. Вып. 3. М., 1967, с. 143—152.
304. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Белинская Г. В. Термографическое и термогравиметрическое исследование органосиликатных материалов. — В кн.: Температуροустойчивые защитные покрытия. Л., 1968, с. 326—333.
305. Румянцев П. Ф., Веселов П. А., Харитонов Н. П. и др. Нагревостойкие электроизоляционные цементующие материалы с повышенной теплопроводностью. — В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л., 1969, с. 430—434.
306. Жинкин Д. Я. Методы синтеза и свойства органосилазанов. Сообщение на V полимерной школе, посвященной методам синтеза и исследования теплостойких полимеров. Препринт. Гомель, 1972. 18 с.
307. Андрианов К. А., Петрашко А. И. Кремнийорганические полимеры в народном хозяйстве. М., 1959. 80 с.
308. Харитонов Н. П., Красильникова Л. Н., Шиндельман Ю. И., Зуева Э. Н., Чирвов В. К. Электрическая лампа накаливания с защитным покрытием. Авт. свид. СССР № 402966, 1972. — Бюлл. изобр. и открытий, 1973, № 42, с. 133.
309. Харитонов Н. П., Поднос Г. Е., Красильникова Т. И., Тененбаум М. З., Войнова Т. И. Высоконагревостойкая и хими-



стойкая органосиликатная изоляция токоведущих частей магистральных шинопроводов. — Электротехн. матер., 1974, вып. 11 (52), с. 15—16.

310. М а л и к о в Б. В., Х а р и т о н о в Н. П., С о л о в ъ е в а Н. А. и др. Применение органосиликатных материалов в производстве проволочных резисторов. — В кн.: Кремнийорганические материалы. Л., 1971, с. 262—265.

311. М а р т ю ш о в К. Н., З а й ц е в Ю. В. Резисторы. М., 1966. 216 с.

312. А в е т и к о в В. Г., Б е л и н с к а я Г. В., Д о л г о в Б. Н., Х а р и т о н о в Н. П. Новые проволочные сопротивления типа ПТ. — В кн.: Труды ГИЭКИ, вып. 3. М.—Л., 1958, с. 154—161.

313. Б е л и н с к а я Г. В., Д о л г о в Б. Н., Х а р и т о н о в Н. П. Проволочные трошечные сопротивления ПТ, имеющие защитные покрытия на основе кремнийорганических соединений. — В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Вып. 4. Л., 1958, с. 13—18.

314. Х а р и т о н о в Н. П., К о н е в и ч е в Б. Н., П о к р о в с к а я Г. С., К р а в ц о в а А. С. Опыт применения покрытий из органосиликатных материалов для проволочных резисторов. — В кн.: Опыт применения органосиликатных материалов в различных отраслях техники. Л., 1972, с. 15—23.

315. О п а л е в а В. В. Опыт применения органосиликатных материалов в производстве переменных проволочных резисторов. — В кн.: Опыт применения органосиликатных материалов в различных отраслях техники. Л., 1972, с. 23—28.



## О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Введение . . . . .	3
Г л а в а 1	
Материалы и методы герметизации . . . . .	6
Электроизоляционные силикатные эмали . . . . .	6
Органические защитные материалы . . . . .	9
Герметизация элементов электронной техники методом опрессовки	10
Порошки для напыления . . . . .	13
Г л а в а 2	
Взаимодействие органических и кремнийорганических соединений с силикатными поверхностями . . . . .	19
Реакции на поверхности слоистых силикатов . . . . .	21
Взаимодействие эпоксидных соединений с поверхностью стекла и стекловолокна . . . . .	23
Г л а в а 3	
Эпоксидные смолы с повышенной термостойкостью . . . . .	25
Г л а в а 4	
Взаимодействие эпоксидных соединений с силикатными поверхностями	31
Взаимодействие эпоксидных мономеров с силикатными поверхностями . . . . .	33
Взаимодействие эпоксидного (ЭД-20) и эпоксикремнийорганического (Т-10) олигомеров с силикатными поверхностями	43
Г л а в а 5	
Порошковые герметизирующие материалы и их свойства . . . . .	52
Пресс-материалы, перерабатываемые при низком давлении	53
Порошковые материалы для напыления . . . . .	60
Г л а в а 6	
Применение порошковых герметизирующих материалов в изделиях электронной техники . . . . .	66
Герметизация элементов электронной техники пресс-материалами	66
Применение порошковых напыляемых материалов . . . . .	71
Герметизация изделий оплавленными таблетками . . . . .	81
Г л а в а 7	
Высоконагревостойкие изоляционные материалы . . . . .	82

## Глава 8

Композиционные органосиликатные материалы . . . . .	88
---	----

## Глава 9

Термостойкие эластичные герметики . . . . .	98
---	----

## Глава 10

Органосиликатные пасты . . . . .	103
----------------------------------	-----

## Глава 11

Органосиликатные покрытия . . . . .	116
Свойства органосиликатных покрытий . . . . .	118
Формирование покрытий из органосиликатных материалов	141

## Глава 12

Применение органосиликатных материалов в электронной технике	143
Технические характеристики проволочных резисторов с защитным покрытием из органосиликатных материалов . . . . .	144
Герметизация проволочных резисторов органосиликатными материалами . . . . .	153
Результаты испытаний проволочных резисторов с органосиликатным покрытием . . . . .	160
Заключение . . . . .	163
Литература . . . . .	166

НИКОЛАЙ ПАВЛОВИЧ ХАРИТОНОВ  
ИННА АЛЕКСЕЕВНА ШЕНТЕНКОВА

**ТЕРМОСТОЙКИЕ  
ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ  
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ  
МАТЕРИАЛЫ**

*Утверждено к печати  
Институтом химии силикатов  
им. И. В. Гребенщикова АН СССР*

Редактор издательства В. А. Поздышева  
Художник Г. В. Смирнов  
Технический редактор З. А. Соловьева  
Корректор Е. А. Гинстлинг

Сдано в набор 5/IV 1977 г. Подписано к печати  
21/X 1977 г. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага № 2.  
Печ. л. 11<sup>1</sup>/<sub>2</sub> = 11.5 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 12.64.  
Изд. № 6520. Тип. зак. № 224. М-13579. Тираж 2650.  
*Цена 1 р. 30 к.*

Ленинградское отделение издательства «Наука»  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, д. 1

---

1-я тип. издательства «Наука»  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12