РАЗДЕЛ IV. ХИМИЯ

Деревщикова А.П., Кубалова Л.М., Неёлова О.В.

Применение силоксановых блок-сополимеров линейно-лестничного строения в составе термостойких электроизоляционных материалов

ФБГОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»
(Россия, Владикавказ)

doi: 10.18411/lj-06-2020-39

idsp: ljjournal-06-2020-39

Аннотация

Описано применение линейно-лестничных кремнийорганических блок-сополимеров, содержащих линейные эластичные блоки одноцепочечных силоксанов и жесткие блоки полиорганосилесквиоксанов лестничного строения, в качестве термостойких электроизоляционных и влагозащитных покрытий в радиоэлектронике и электронном приборостроении.

Ключевые слова: линейно-лестничные кремнийорганические блок-сополимеры, термостойкость, электроизоляционные свойства, адгезия покрытий, коррозионная пассивность, изделия электронной техники.

Abstract

The paper describes the use of linear-ladder organosilicon block copolymers containing linear elastic blocks of single-chain siloxanes and rigid blocks of polyorganosilsesquioxanes of stair structure as heat-resistant electrical insulation and moisture-proof coatings in Radioelectronics and electronic instrumentation.

Keywords: linear-ladder organosilicon block copolymers, heat resistance, electrical insulation properties, coating adhesion, corrosion passivity, electronic products.

Кремнийорганические блок-сополимеры линейно-лестничного строения, состоящие из жестких фенилсилесквиоксановых $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}]_m$ и эластичных диметилсилоксановых $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ блоков, представляют наибольший интерес для разработки композиций, покрытия которых обладают высокими электроизоляционными и влагозащитными свойствами, эластичностью при достаточной прочности и твердости и широким диапазоном температур от -60 до $+300^\circ\text{C}$. Поэтому такие полимеры, благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств, получили широкое применение в составе защитных и герметизирующих материалов в электронной и радиотехнической промышленности.

Известна композиция под названием «Лак марки ЭКТ» (ТУ БУО.028.122), выпускаемая АО «НИИЭМ» (г. Владикавказ), которая получила широкое применение для защиты р-п- переходов, микросборок, конденсаторов, активных элементов и плат СВЧ-изделий [1]. Основой композиции является силоксановый блок-сополимер «Лестосил СМ» (ТУ 38.031.006-90), имеющий лестничное строение, и содержащий концевые гидроксильные группы, позволяющие проводить отверждение полимера по реакции поликонденсации:

где $n = 5-8$, $m = 25-80$; массовая доля гидроксильных групп в блок-сополимере составляет 0,4-0,5 %.

С целью улучшения физико-механических свойств силиконовых покрытий были проведены исследования по модификации кремнийорганических блок-сополимеров кремнийорганическими смолами. В работе [2] показана возможность повышения прочностных свойств покрытий и их твердости за счет введения в композицию на основе блок-сополимера «Лестосил СМ» эпоксикремнийорганической смолы СЭДМ-2. Однако при этом снижаются эластичность, термостойкость и электроизоляционные свойства покрытия. В работе [3] авторы с целью повышения прочностных свойств и твердости покрытия в композицию на основе блок-сополимера «Лестосил СМ» вводят полимер «Блоксил 2010» (ТУ 6-021-653-90) линейно-лестничного строения, макромолекулы которого состоят из жестких силсесквиоксановых блоков, отвечающих за прочность и термостойкость покрытий, и гибких линейных участков. Опытные партии полимера «Блоксил», выпускало предприятие-изготовитель в виде твердого порошкообразного продукта, растворимого в толуоле. Однако введение в композицию полимера «Блоксил» позволило повысить величину условной прочности при растяжении покрытия и его твердости, но значительно снизило его эластичность, что может повлиять на устойчивость покрытия к вибро- и термоударам, особенно при работе изделий электронной техники в условиях воздействия высоких и низких температур и электрических напряжений.

Современные требования электронного приборостроения к защитным полимерным материалам устанавливают сочетание их высокой эластичности с достаточной твердостью (не менее 0,5) и прочностью (не менее 3 МПа) покрытия при сохранении высоких электроизоляционных, адгезионных, влагозащитных и технологических свойств. В наибольшей степени этими свойствами обладают кремнийорганические полимеры и материалы на их основе (силиконы). Для получения эластомерных покрытий с оптимальными физико-механическими свойствами необходимо использовать в качестве основы композиции новые силоксановые блок-сополимеры, в макромолекулах которых должны содержаться участки, или блоки, двух видов: одни — линейные, гибкие, обеспечивающие сохранение эластичности даже при очень низких, вплоть до минус 100°C, температурах; а другие - жесткие с лестничной структурой. Эти блоки отвечают за прочность, твердость и термическую стойкость покрытия даже при температурах более 400°C. Необходимо подобрать оптимальное соотношение эластичных и жестких блоков в макромолекуле полимера при его синтезе для обеспечения сочетания высокой прочности и твердости покрытия с его эластичностью.

Для выполнения этой задачи особый интерес представляют каучуки марки «Термосил-УП» (ТУ 2294-080-00151963-2001) и каучук силоксановый «Лестосил СМ-НТ» (ТУ 2294-098-00151963-2004), выпускаемые ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург). По информации, полученной от разработчика материала, каучук «Термосил-УП» представляет собой силоксановый блок-сополимер лестничного строения с повышенным содержанием жестких фенилсилоксановых блоков, растворимый в толуоле и бутилацетате [4]. Его синтезируют методом гетерофункциональной поликонденсации линейного дихлорполидиорганосилоксана формулы $\text{Cl}[(\text{R})_2\text{SiO}]_n(\text{R})_2\text{SiCl}$, где $\text{R} - \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $n=160-250$, с отдельно полученным жестким полифенилсилсесквиоксановым блоком формулы $\text{HO}-[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_m-\text{OH}$, где $m = 3-10$, в среде органического растворителя с использованием акцептора хлористого водорода основного характера, который вводят по завершении реакции поликонденсации, с последующей выдержкой при температуре 40-80°C [5]. Используя стандартные для силоксановых каучуков отверждающие системы, можно получить покрытия, обладающие высокими прочностными свойствами, эластичностью и твердостью, работоспособные до температуры +350°C включительно.

Каучук «Лестосил СМ-НТ» по информации производителя представляет собой силоксановый блок-сополимер с оптимальным сочетанием жестких и эластичных блоков, позволяющий получать при отверждении высокопрочные эластомерные покрытия, выдерживающие температуру 300°C. Анализ патентной литературы показывает перспективность его использования в качестве основы композиций нового поколения с повышенными физико-механическими свойствами [6].

В качестве отверждающей системы для силоксановых блок-сополимеров наиболее перспективно использовать растворы гетеросилоксанов, содержащих атомы бора и циркония в полимерной цепи, в алкоксисилане, например, раствор полидиметилборцирконсилосана (БЦС) в триэтоксисилане [7]. Такая отверждающая система обеспечивает сочетание однокомпонентности состава композиции с её длительным сроком хранения, а также отсутствие коррозионно-активных побочных продуктов при её отверждении и приводит к значительному повышению адгезии покрытий к металлам, кремнию, стеклу.

Использование широко применяемых оловоорганических катализаторов для двухкомпонентных композиций или алкилтриацетоксисиланов, например, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOONH}_3)_3$ для однокомпонентных составов, приводит к коррозии конструктивных элементов и нестабильности параметров изделий электронной техники при их эксплуатации.

Применение гетеросилоксана БЦС в составе силоксановых композиций не приводит к снижению термостойкости их покрытий. Методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов была изучена термостойкость полимера. Термограммы, полученные на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи в атмосфере воздуха и при температурном нагреве со скоростью 7°/мин., показали, что температура начала термоокислительной деструкции БЦС составляет 370°C, а 5 % потеря массы наблюдается при температуре 390°C. Это позволяет использовать данный компонент для создания термостойких композиций, длительно работающих при высоких температурах.

Выводы

Композиции на основе блок-сополимеров линейно-лестничного строения, отверждающиеся по реакции поликонденсации в присутствии катализаторов, не вызывающих коррозию активных элементов, можно рекомендовать для защиты p-n-переходов высоковольтных полупроводниковых приборов и других изделий электронной техники и радиоэлектронной аппаратуры, работающих в условиях воздействия температур выше 150°C, повышенной влажности окружающей среды и электрических напряжений до 10кВ.

1. Неёлова О.В. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 9. С. 86-92.
2. Неёлова О.В., Газзаева Р.А., Коблова Л.Б. Защитные покрытия на основе кремнийорганических лестничных блок-сополимеров, применяемых в микроэлектронике // Фундаментальные исследования. 2016. № 2-1. С. 76-80.
3. Неёлова О.В., Панова Т.А., Газзаева Р.А., Коблова Л.Б. Кремнийорганическая композиция для защиты активных элементов изделий электронной техники // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 3. С. 2-8.
4. Хорошавина Ю.В., Французова Ю.В., Николаев Г.А. Свойства вулканизатов на основе полифенилсилсесквиоксанполидиметилсилоксановых блок-сополимеров // Каучук и резина. 2015. № 1. С. 10-11.
5. Гринблат М.П. и др. Способ получения полифенилсилсесквиоксанполидиорганисилоксановых блок-сополимеров // Патент РФ № 2135529. 23.08.1998.
6. Исаев А.Ю. Теплозащитный полимерный материал и способ его получения // Патент РФ № 2558103. 27. 07. 2015.
7. Неёлова О.В., Газзаева Р.А. Отверждающая система для полиорганосилоксановых композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 9. С. 2-8.