

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЫХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОСФЕР НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Черняшкина Я.И.

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, Владимир, ул. Горького, 87), e-mail: jana.star555@yandex.ru

Синтактные пенопласты на основе кремнийорганического связующего с полым сферическим наполнителем - стеклянными микросферами довольно широко используются в промышленности, благодаря своим теплоизоляционным свойствам и длительному сроку эксплуатации. Для придания подобным материалам электропроводящих свойств, необходимых при использовании композиции в качестве поглотителя электромагнитной энергии и других целей, могут применяться полые углеродные микросферы. В представленной работе проводится исследование влияния введенных в полидиметилсилоксановый эластомер полых углеродных микросфер на электропроводящие свойства композиционного материала. В качестве связующего использовался низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук с концевыми гидроксильными группами. Выявлена зависимость электрического сопротивления сферопластика от содержания связующего и полупроводникового наполнителя, а также рассмотрено влияние температуры на электропроводящие свойства композиции. Результаты работы могут быть применены при создании медицинской техники.

Ключевые слова: сферопластики, полые углеродные микросферы, полидиметилсилоксан, электропроводящие свойства, удельное электрическое сопротивление.

AN INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HOLLOW CARBON MICROSPHERES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITION BASED ON POLYDIMETHYLSILOXANE

Chernyashkina Ya. I.

Vladimir State University named after the Stoletov brothers (600000, Vladimir, Gorykogo st., 87), e-mail: jana.star555@yandex.ru

Syntactic foams based on organosilicon elastomer with a hollow spherical filler (glass microspheres) are quite widely used for industrial purposes because of their insulating properties and long-term operation. Hollow carbon microspheres can be applied for an increasing of electroconductive properties necessary for using a composition as an absorbent of electromagnetic energy and for some other purposes. In the present work an investigation of the effect of hollow carbon microspheres added to a polydimethylsiloxane elastomer on electroconductive properties of the composition is carried out. Low-molecular hydroxyl terminated dimethylsiloxane was used as a bonding material. The influence of the content of the binder and semiconductor filler on the electrical resistance of spheroplastic was identified. An impact of temperature on electroconductive properties of the composition was investigated as well. Results of the work can be applied in the production of medical equipment.

Keywords: spheroplastics, hollow carbon microspheres, polydimethylsiloxane, electroconductive properties, electrical resistivity.

Введение

Сферопластики с полым сферическим наполнителем (синтактические пены, синтактные пенопласты, синтактовые пенопласты) используются в промышленности с середины прошлого столетия. Основное применение этих материалов - теплоизоляция с высокими физико-механическими характеристиками [1], теплозащита высокоскоростных

летательных аппаратов [2], герметизирующие составы [3], В настоящее время наибольшее распространение нашли сферопластики на основе терморезактивных полимерных связующих, наполненных стеклянными микросферами. Значительное применение находят кремнийорганические полимеры (полиорганосилоксаны), что связано с их большим сроком эксплуатации [4]. Однако все вышеперечисленные материалы характеризуются низкими электропроводящими характеристиками. В ряде случаев сферопластики должны иметь определенные электропроводящие свойства. В частности это относится к материалам, работающим в среде взрывоопасных компонентов, где необходимо исключение образования зарядов статического электричества. Кроме того, электропроводящие свойства необходимы при использовании композиции в качестве поглотителя электромагнитной энергии, электронагревающего элемента и др. [5] Известно значительное количество электропроводящих сферических наполнителей. Особый интерес представляет использование в качестве наполнителей полых углеродных микросфер [УМСФ]. Полые углеродные микросферы получают пиролизом полых микросфер из полимеров, с высоким коксовым числом [6].

В представленной работе рассматривались электрические свойства сферопластиков на основе полидиметилсилоксанового эластомера, наполненного полыми углеродными микросферами.

Результаты и обсуждение

В качестве связующего использовался низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук с концевыми гидроксильными группами СКТН-1. В качестве отвердителя использовался катализатор К-18 (диэтилдикаприлат олова и тертаэтоксисилан). Углеродные микросферы получали путем пиролиза фенолформальдегидных полых микросфер в среде аргона при температуре 1473 К, в течение 4 часов. Использовались фенолформальдегидные микросферы производства АО «Полимерсинтез» г. Владимир. Полученные микросферы имели размер частиц от 10 до 150 мкм.

Для измерения электропроводящих свойств сферопластиков использовалась измерительная ячейка, состоящая из двух электродов из нержавеющей стали (один подвижный и один неподвижный) и прижимного устройства, обеспечивающего заданное усилие прижима электродов к образцу. Перед измерением торцы образца, контактирующие с электродами, обрабатывались электропроводящей пастой.

В качестве регистратора данных при измерении электрического сопротивления использовался прецизионный мультиметр Rigol 3058, работающий совместно с персональным компьютером под управлением ОС Windows. Последующая математическая обработка результатов эксперимента проводилась с использованием математических пакетов MathCAD и

OriginLAB.

Получение образцов. В кремнийорганический каучук СКТН-1 добавляли катализатор К-18 из расчета 4 мас. ч. катализатора на 100 мас. ч. каучука и после интенсивного перемешивания в течение пяти минут прибавляли заданное количество углеродных микросфер. Для предотвращения разрушения углеродных микросфер перемешивание проводили в полиэтиленовой емкости в ламинарном режиме в течение трех минут. Композиция в тестообразном виде загружалась в формы, где и происходило отверждение образцов в течение 72 часов при температуре 25 градусов.

Зависимость электропроводящих свойств от температуры

В общем случае с ростом температуры электрическое сопротивление композиционных материалов с электропроводящим наполнителем может, как возрастать, так и уменьшаться. Проводимость будет определяться как температурной зависимостью удельного электрического сопротивления наполнителя, так и коэффициентами теплового линейного расширения компонентов [7]. В нашем случае можно предположить, что, не смотря на положительный коэффициент электропроводности углерода, в целом при повышении температуры проводимость будет снижаться. Это предположение обусловлено тем, что коэффициент теплового линейного расширения полидиметилсилоксанового эластомера чрезвычайно велик и составляет $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8]. На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости электропроводности композиционного материала от температуры и содержания наполнителя в виде поверхности зависимости удельного электрического сопротивления от содержания углеродных микросфер и температуры.

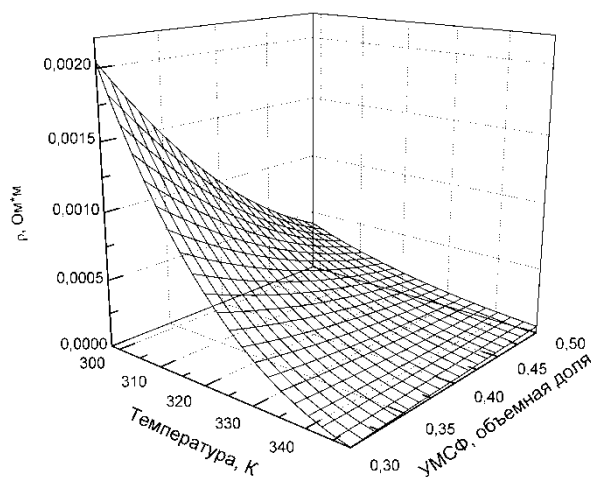


Рис.1. Поверхность зависимости удельного электрического сопротивления от температуры и содержания микросфер

В целом, как и предполагалось, зависимость носит отрицательный характер, то есть с повышением температуры удельная электропроводность снижается. При этом с увеличением содержания наполнителя зависимость электропроводности от температуры начинает

снижаться, так как вклад связующего с высоким коэффициентом термического линейного расширения в характер температурной зависимости, начинает резко падать. Анализ поверхности в среде OriginLAB показал, что в исследуемых интервалах удельное электрическое сопротивление описывается следующей аналитической зависимостью:

$$\rho = 1,23447 \times 10^{-4} - 3,1135 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{x}{2,5255}\right) \exp\left(-\frac{y}{0,255}\right) \quad (1)$$

где x – температура, К;

y – объемная доля микросфер.

В пределах исследованного диапазона предложенное уравнение обеспечивает минимальную разность между расчётными значениями и экспериментальными данными.

Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Использование полых углеродных микросфер позволяет получать электропроводящие сферопластики пониженной плотности. Экспериментально определенная точка перехода в электропроводящее состояние соответствует 26% (об.) содержанию наполнителя в сферопластике.
- Установлена аналитическая зависимость удельного электрического сопротивления от температуры и содержания углеродных микросфер. Температурная зависимость электрического сопротивления носит обратный характер и снижается с ростом содержания полупроводника в сферопластике.
- Результаты работы могут найти прикладное применение в различных отраслях народного хозяйства страны, в том числе в медицинской технике для частичного снижения фона электромагнитного излучения и т.д.

Список литературы

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия., 1990. – 237 с.
2. Чухланов В.Ю., Жилин Д.В. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №4 (25). – С. 41-45.
3. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксициановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-диапазоне // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – №3. – С. 6-10.
4. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П., Пикалов Е.С., Чухланова Н.В. Повышение диэлектрических характеристик керамики в сантиметровом СВЧ-диапазоне путем

структурной модификации наночастицами пирогенного диоксида кремния // Стекло и керамика. – 2016. – № 7. – С. 12-14.

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

6. Ястребинская А. В. Полимерные Композиционные Материалы На Основе Кремнийорганических Олигомеров // Международный Научно-Исследовательский журнал. – 2014. – №6-1(25). – С. 76-77.

7. Chukhlanov V.Y., Kriushenko S.S., Chukhlanova N.V. Elastic polyurethane foams modified by tetraetoxysilane // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – Т.49, №4. – С. 518-522.

8. Chukhlanov V.Y., Selivanov O.G., Chukhlanova N.V. A Sealing Composition with High Dielectric Characteristics and Increased Optical Transparency on the Basis of Epoxy Diane Resin Modified with Phenyl Ethoxysilane // Polymer Science. Series D. – 2016. – Т.9, №3. – С. 281-285.