ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛЫХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Черняшкина Я.И.

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

Композиции на основе полого сферического наполнителя и полимерных термореактивных связующих (синтактные пенопласты) довольно широко используются в промышленности в качестве герметизирующих материалов, в особенности в радиоэлектронике и медицинской технике. Сферические наполнители оказывают наименьшее влияние на вязкостные характеристики заливочной композиции. Применение полых углеродных наполнителей позволяет получить составы, обладающие хорошими электропроводящими свойствами и способностью поглощать электромагнитную энергию. К тому же наряду с этими свойствами композиции с такими наполнителями характеризуются малой плотностью, что особенно актуально для аэрокосмической техники. Особый интерес представляют полые углеродные микросферы (УМСФ), которые получают пиролизом полых микросфер из полимеров с высоким коксовым числом. В данной работе в качестве связующего использовали эпоксидную смолу, а в качестве отвердителя — полиэтиленполиамин (ПЭПА). Была исследована зависимость электропроводящих и физико-механических свойств эпоксиаминных композиций от содержания полых углеродных микросфер, являющихся наполнителем. К исследуемым свойствам относится и сила сцепления между герметиком и подложкой. Показано, что точка перколяции — точка перехода материала из диэлектрика в электропроводящий материал — наблюдается при содержании углеродных микросфер 29% (об.). А также доказывается, что удельная электрическая проводимость зависит от температуры.

Ключевые слова: сферопластики, полые углеродные микросферы, эпоксидиановая смола, удельная электрическая проводимость, точка перколяции.

AN INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HOLLOW CARBON MICROSPHERES ON THE PROPERTIES OF THE COMPOSITION BASED ON EPOXYDIANE RESIN

Chernyashkina Ya. I.

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

Compositions based on hollow spherical filler and polymer thermoreactive binder (syntactic foams) are quite widely used for industrial purposes as sealing materials, especially in radionics and in the production of medical equipment because of their insulating properties and long-term operation. Spherical fillers provide the least impact on the viscosity rating of the composition. Using of hollow carbon microspheres gives us an opportunity to get a compound with good electroconductive properties and an electromagnetic energy-absorption capacity. In addition, compositions with such fillers are characterized by a low density. It's very important for aerospace engineering. Hollow carbon microspheres (UMSF) are of special interest. They are produced by a pyrolysis reaction of hollow microspheres from polymers with a high coke number. In the present work epoxy resin was used as a binding material and polyethylenepolyamine (PEPA) was used as a hardener. An investigation of the effect of hollow carbon microspheres added to an epoxyamine composition on electroconductive, physical and mechanical properties such as adhesive force was carried out. It was shown that percolation point (it's a point of transition of dielectric to a conductor) appears when the content of carbon microspheres equals to 29% (vol.). It's also proved that electric conductivity depends on temperature as well.

Keywords: spheroplastics, hollow carbon microspheres, epoxydiane resin, electric conductivity, percolation point.

Введение

Полимерные композиции на основе полого сферического наполнителя и полимерных термореактивных связующих (синтактические пены, синтактные пенопласты, синтактовые

пенопласты) используются в промышленности с середины прошлого столетия. Их основное применение - герметизирующие составы, заполнители в сэндвич-панелях, теплозащита высокоскоростных летательных аппаратов [1 - 3]. В настоящее время наибольшее распространение нашли герметизирующие материалы на основе термореактивных полимерных связующих, наполненных стеклянными микросферами [4].

Однако все вышеперечисленные материалы характеризуются низкими электропроводящими характеристиками и способностью к электризации. В тех случаях, когда герметизирующие составы работают во взрывоопасных средах, они не должны накапливать электростатических зарядов. Кроме того, композиции с электропроводящими свойствами необходимы в качестве поглотителей электромагнитной энергии, электронагревательных элементов и др. Для придания электропроводящих свойств наиболее часто используют введение технического углерода, что приводит к ухудшению реологических характеристик композиций. В связи с этим особый интерес представляет использование полых электропроводящих наполнителей: сферические наполнители оказывают наименьшее влияние на вязкостные характеристики заливочной композиции. К тому же наряду с электропроводящими свойствами композиции с такими наполнителями характеризуются малой плотностью, что особенно актуально для аэрокосмической техники. Из известных электропроводящих сферических наполнителей особый интерес представляют полые углеродные микросферы (УМСФ), которые получают пиролизом полых микросфер из полимеров с высоким коксовым числом [5].

Целью данной работы было исследование электрических свойств герметизирующих материалов на основе эпоксидианового олигомера, наполненного полыми углеродными микросферами.

Объекты и методы исследования

В качестве связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-20, в качестве отвердителя — полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Углеродные микросферы получали путем пиролиза фенолоформальдегидных полых микросфер размером 10 — 150 мкм (производства АО «Полимерсинтез», г. Владимир) в среде аргона при 1473 К в течение 4 ч.

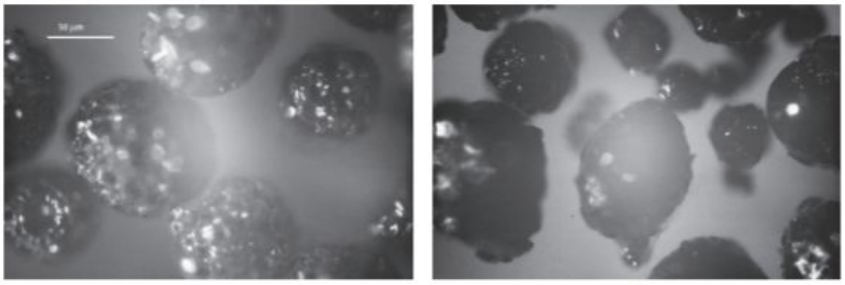
Образцы для исследований готовили следующим образом. В эпоксидный олигомер добавляли отвердитель ПЭПА (из расчета 10 мас. ч. ПЭПА на 100 мас. ч. олигомера), интенсивно перемешивали в течение 5 мин, затем, исходя из поставленных задач по получению проводящей композиции, вводили от 10 до 60% (об.) углеродных микросфер. Для предотвращения разрушения углеродных микросфер перемешивание проводили в полиэтиленовой емкости в ламинарном режиме в течение 3 мин. Полученную композицию

загружали в формы и отверждали в течение 72 ч при комнатной температуре. Для определения адгезионных характеристик композицию наносили в виде тонкого слоя шпателем на подложки из стекла, алюминия и стали. Адгезию определяли с помощью цифрового адгезиметра ПСО-МГ4 методом отрыва стального цилиндра (диаметром 20 мм), наклеенного высокопрочным клеем на полученное в результате отверждения композиции покрытие.

Для измерения электрической проводимости сферопластиков использовали измерительную ячейку, состоящую из двух электродов из нержавеющей стали (один подвижный и один неподвижный) и прижимного устройства. Перед измерением торцы образца, контактирующие с токозадающими электродами, обрабатывали электропроводящей пастой. Размер образцов, последующие измерения обработку результатов осуществляли в соответствии с ГОСТ 20214-74 «Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении».

Результаты и их обсуждение

Типичные электропроводящие композиции — это полимеры, наполненные электропроводным техническим углеродом, получаемым печным способом из жидкого углеводородного сырья. В таких композициях в ряде случаев наблюдается образование проводящих кластеров из наночастиц углерода за счет наличия на поверхности частиц адсорбционно-активных участков. В нашем случае вследствие более крупных размеров микросфер формирование кластеров маловероятно. Как видно из рис. 1, геометрическая форма микросфер в значительной степени приближается к сферической. Для перехода в проводящее состояние необходимо соприкосновение углеродных микросфер по всему объему материала.



а *б*

Рис. 1. Полые микросферы до карбонизации (а) и после карбонизации (б)

Экспериментальные исследования зависимости электрической проводимости от содержания углеродных микросфер показали, что точка перехода в проводящее состояние соответствует содержанию наполнителя в композиции, равному 29 % (об.) (см. рис. 2). Судя по результатам эксперимента, в отличие от частиц технического углерода и углеродных нанотрубок в изучаемых композициях не наблюдается образования ассоциатов в виде квазиволокон, играющих существенную роль в снижении порога перколяции. Дальнейшее

увеличение концентрации углеродных микросфер приводит к значительному повышению удельной электрической проводимости сферопластика.

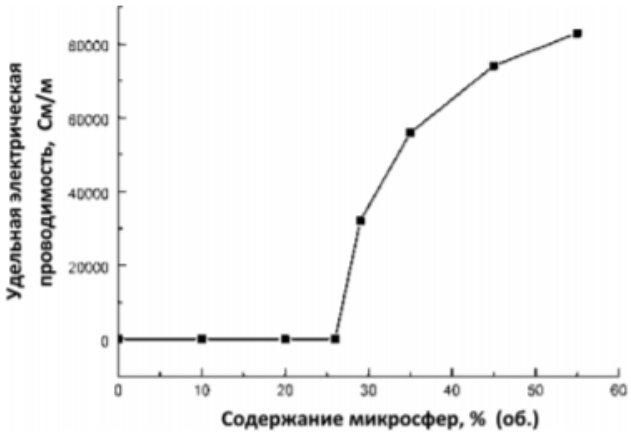


Рис. 2. Зависимость удельной электрической проводимости от содержания углеродных микросфер в герметизирующем материале

Электрическое сопротивление композиционных материалов с электропроводящим наполнителем с ростом температуры может и увеличиваться, и уменьшаться. Проводимость будет определяться как температурной зависимостью удельного электрического сопротивления наполнителя, так и коэффициентами теплового линейного расширения компонентов. Можно предположить, что, несмотря на положительный коэффициент электропроводности углерода, в целом при повышении температуры проводимость будет снижаться. Это предположение обусловлено тем, что коэффициент теплового линейного расширения эпоксидного связующего, как типичного полимера, достаточно велик и составляет $2 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}, многократно превосходя коэффициент расширения углерода [6]. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости удельной электрической проводимости герметизирующего материала от содержания наполнителя при различных температурах.

В целом, как и предполагалось, зависимость носит восходящий характер. При этом с увеличением содержания наполнителя зависимость электропроводности от концентрации УМСФ начинает ослабевать. Сравнивая кривые 1 — 3 на рис. 3, можно видеть, что с повышением температуры удельная электропроводность снижается. Это связано с высоким коэффициентом термического линейного расширения связующего и частичным уменьшением контакта между проводящими углеродными микросферами при повышении температуры.

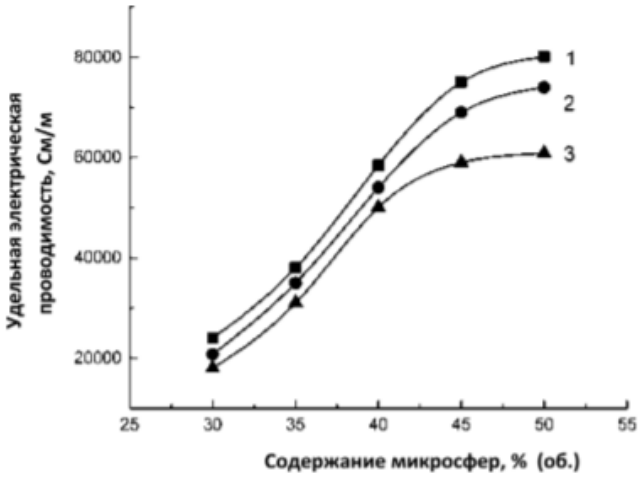


Рис. 3. Зависимость удельной электрической проводимости от содержания углеродных микросфер в герметизирующем материале при различной температуре, °С: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 75

Одной из важнейших характеристик герметизирующих материалов является прочность сцепления с поверхностью герметизируемой конструкции. В таблице приведены основные физические и физико-механические свойства герметизирующих материалов на основе эпоксидиановой смолы и углеродных микросфер. Введение УМФС в целом приводит к значительному снижению эффективной плотности: при содержании 30% (об.) УМФС плотность композиции снижается на 32%.

Как видно из данных таблицы, наибольшая адгезионная прочность достигается при контакте герметизирующего материала со стальной подложкой. Это объясняется наличием на поверхности железа значительного количества гидроксильных групп и, соответственно, образованием значительного количества водородных связей между молекулами адгезива и субстрата. Характер разрушения в основном смешанный.

Адгезионные явления — результат различного рода взаимодействий, и в частности адгезионная прочность в значительной степени зависит от когезионной прочности контактирующих тел [7 — 9]. В целом введение углеродных микросфер приводит к некоторому снижению сцепления между подложкой и герметиком (см. таблицу). В большей степени это проявляется для подложки из стекла. Для композиций, нанесенных на подложку из стали, снижение адгезионной прочности выражено в значительно меньшей степени. Это связано, по-видимому, с меньшим количеством гидроксильных групп на поверхности стекла по сравнению с металлами и, соответственно, с меньшим количеством водородных связей, обеспечивающих прочность сцепления.

Свойства герметизирующих композиций, содержащих углеродные микросферы (УМСФ)

Содержание УМСФ, % (об.)	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Прочность при отрыве, МПа, от подложки		
		Ст3	Алюминиевый сплав АМгц-3	Натрийборсиликатное стекло
0	1050	4,2	3,8	2,5
10	924	4,2	3,7	2,4
20	830	3,9	3,4	1,7
30	702	3,1	2,8	1,5

Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- для получения электропроводящих герметизирующих материалов пониженной плотности можно использовать полые углеродные микросферы в количестве 29% (об.);
- удельная электрическая проводимость зависит от температуры и содержания углеродных микросфер: температурная зависимость электрической проводимости ослабевает с ростом содержания полупроводника в сферопластике;
- результаты работы могут найти прикладное применение в различных отраслях: в микрорадиоэлектронике — для послойной заливки микроэлектронных устройств (внешний слой — проводящий, внутренний — диэлектрик), устраняя тем самым воздействия на них фонового электромагнитного излучения; в медицинской технике — для частичного снижения фона электромагнитного излучения.

Список литературы

1. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. – М.: МГУ, 2010. – 245 с.

2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия., 1990. – 237 с.

3. Wouterson E.M., Boey F.Y., Hu X., Wong S.C. Specific Properties and Fracture Toughness of Syntactic Foam: Effect of Foam Microstructures // Composites Science and Technology. – 2005. – V. 65. – N. 11, 12. – P. 1840 – 1847.

4. Чухланов В.Ю., Жилин Д.В. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидимителсилоксана // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №4 (25). – С. 41 – 45.

5. Чухланов В.Ю., Алексеенко А.Н. Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими в строительстве // Строительные материалы. – 2001. –

№6. – С. 26 – 27.

6. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Чухланова Н.В. Термическая устойчивость высоконаполненных сферопластиков на основе полидиметилсилоксанового связующего // Химическая технология. – 2015. – Т.16. – №12. – С. 721 – 725.

7. 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.

8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – №3. – С. 6 – 10.

9. Chukhlanov V.Y., Selivanov O.G. Electrical Properties of Syntactic Foams Based on Hollow Carbon Microspheres and Polydimethylsiloxane // Russian Physics Journal. – 2016. – Т.59 - №7. – С. 944 – 948.