

## Электрические свойства синтактных пенопластов на основе углеродных полых микросфер и полиоргансилоксана

*В.Ю. ЧУХЛНОВ, О.Г. СЕЛИВАНОВ, Н.В. ЧУХЛНОВА*

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир, Россия  
vladsilan@mail.ru

В представленной работе исследовано влияние полых углеродных микросфер на электропроводящие свойства синтактного пенопласта. Экспериментально установлена точка переколяции. Изучены характеристики материала в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне.

**Ключевые слова:** сферопластик, полые углеродные микросфера, полидиметилсилоксан, удельное электрическое сопротивление, радиопоглощение.

In the work presented here investigated of the influence of hollow carbonic microspheres on the electrically conductive of the contactee foams. There are deduced from experiments the point of percolation and explored the material performance in the microwave radio-frequency region in this work.

**Keywords:** spheroplastic, hollow carbonic microspheres, polydimethylsiloxane, electrical resistivity, radar absorption.

### *Введение*

Синтактные пенопласти (сферопластики с полым сферическим наполнителем) 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 термореактивных полимерных связующих, наполненных стеклянными микросферами. Значительное применение находят кремнийорганические полимеры (полиоргансилоксаны), что связано с их большим сроком эксплуатации [4, 5]. Однако все вышеупомянутые 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. Известно значительное количество электропроводящих сферических наполнителей. Особый интерес представляет использование в качестве наполнителей полых углеродных микросфер [УМСФ]. Полые углеродные микросфера 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.

### *Эксперимент*

В качестве связующего использовался низкомолекулярный олигидометилсилоксан с концевыми гидроксильными группами СКТН-1. В качестве отвердителя использовался катализатор К-18 (диэтилдикаприлат олова и тертазотоксисилан). Углеродные микросфера получали путем пиролиза фенольформальдегидных полых микросфер в среде аргона при температуре 1473 К, в течение 4 часов. Использовались фенольформальдегидные микросфера производства АО "Полимерсинтез" г. Владимир. Полученные микросфера имели размер частиц от 20 до 80 мкм. Для измерения электропроводящих свойств сферопластиков использовалась измерительная ячейка, состоящая из двух электродов из нержавеющей стали (один подвижный и один неподвижный) и прижимного уст-

ройства, обеспечивающего заданное усилие прижима электродов к образцу. Перед измерением торцы образца, контактирующие с электродами, обрабатывались электропроводящей пастой.

Определение поглощения электромагнитной энергии образцом в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне проводили волноводным методом. Измерительный комплекс состоял из прецизионной измерительной линии Р1-20, перестраиваемого генератора М31102-1 на диоде Ганна (8-11 ГГц), ферритового вентиля и отрезка волновода стандартного сечения 10x23 мм. Торец волновода накоротко замыкался посеребренной медной пластиной. Перед пластиной размещался исследуемый образец (нагрузка). На основе измерений напряженности поля определялся коэффициент стоячей волны КСВн.

В качестве регистратора данных при измерении электрического сопротивления и определения КСВн 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 Origin LAB.

**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 комнатной температуре.

### *Результаты и обсуждение*

**Нахождение точки переколяции.** Большинство электропроводящих полимерных композиций представляют собой проводящий наполнитель в виде дисперсных частиц, равномерно распределенных в полимерной матрице. Типичные электропроводящие композиции – это полимеры, наполненные сажей. В таких композициях достаточно часто наблюдается образование проводящих кластеров из наночастиц углерода за счет наличия адсорбционно-активных участков на их поверхности. В нашем случае вследствие более крупных размеров микросфер формирование кластеров маловероятно. Исходя из теории переколяции для композиций с электропроводящим наполнителем электропроводность будет зависеть от объемной доли наполнителя [7, 8].

$$\sigma_{DC} \propto (v_f - v_{fc}) \quad (1)$$

Где  $v_f$  – объемная доля проводящего компонента;  $v_{fc}$  – порог переколяции

Моделирование методом Монте-Карло для композиции со сферическими частицами дает значение  $v_{fc} = 0,16$  [7]. Теория переколяции не может точно предсказать значения порога переколяции в реальных композиционных материалах. Это связано с различием формы и размеров частиц наполнителя и возможного образования проводящих кластеров (квазиволокон). В настоящее время предложены новые модели [7, 9]. В нашем случае, когда используется сферический наполнитель с полидисперсным размером частиц, свойства полученного композита можно описать уравнением (2).

$$v_f \frac{\sigma_h - \sigma_m}{\sigma_h + A\sigma_m} + (1 - v_f) \frac{\sigma_l - \sigma_m}{\sigma_l + A\sigma_m} = 0 \quad (2)$$

Где  $\sigma_h$ ,  $\sigma_l$ ,  $\sigma_m$  – электропроводность наполнителя, матрицы и композита;  $A$  – коэффициент, определяющий концентрацию локального поля вблизи частиц и связан с порогом переколяции следующей зависимостью (3):

$$A = \frac{1 - v_{fc}}{v_{fc}} \quad (3)$$

Согласно этой модели  $v_{fc} = 0,33$ . Экспериментальные исследования зависимости электрического сопротивления от содержания углеродных микросфер показали, что точка перехода в проводящее состояние соответствует 0,26 объемной доли наполнителя в композиции (рис.1).

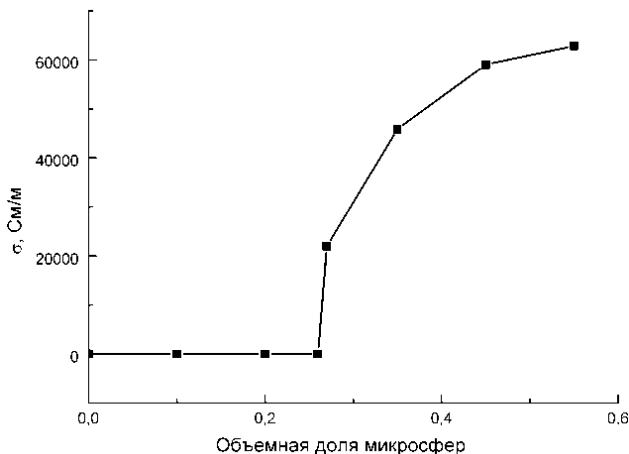


Рис. 1. Зависимость удельной электрической проводимости от содержания углеродных микросфер в сферопластике.

То есть экспериментальное значение  $v_{fc}$  занимает промежуточное положение между двумя вышеупомянутыми моделями. Это свидетельствует о том, что распределение микросфер в углеродном материале в целом носит статистический характер. Судя по результатам эксперимента, в отличие от частиц сажи и углеродных нанотрубок, ассоциатов в виде квазиволокон, вносящих существенную роль в снижении порога переколяции, в изучаемых композициях не наблюдается. Дальнейшее повышение концентрации углеродных микросфер приводит к пропорциональному повышению удельной электрической проводимости.

#### 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 за-

висимостью удельного электрического сопротивления наполнителя, так и коэффициентами теплового линейного расширения компонентов. В нашем случае 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 полидиметилсиликсанового эластомера чрезвычайно велик и составляет  $2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$  [3]. На рисунке 2 представлены экспериментальные зависимости электропроводности композиционного материала от температуры и содержания наполнителя в виде поверхности зависимости удельного электрического сопротивления от содержания углеродных микросфер и температуры.

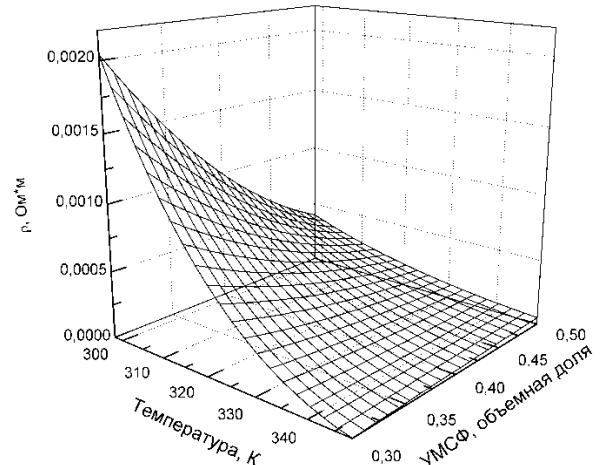


Рис. 2. Поверхность зависимости удельного электрического сопротивления от температуры и содержания микросфер.

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 (4)

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

Где  $x$  – температура, К;  $y$  – объемная доля микросфер.

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

#### Поглощение электромагнитного излучения в СВЧ радиодиапазоне

В ряде случаев в прикладных областях науки и техники (современная медицинская техника, близкорасположенные источники электромагнитной энергии и т.д.) приходится уделять серьёзное внимание вопросам снижения уровня электромагнитного излучения. Одним из путей решения данной проблемы является использование материалов поглощающих (адсорбирующих) электромагнитное излучение. Исходя из того, что рассматриваемые синтактические пенопласти включают проводящий наполнитель, можно предположить, что возможно будет проявляться определенный поглощающий эффект. На поглощающие свойства материалов будет влиять

множество факторов. Это распределение и концентрация наполнителя в полимерной матрице, размер частиц наполнителя, плотность материала и толщина образца, частота электромагнитного излучения и многие другие. Об эффективности поглощения электромагнитной энергии обычно судят по коэффициенту отражения. Коэффициент отражения  $\Gamma$  определяется из уравнения (5).

$$KCBH = \frac{1 + [\Gamma]}{1 - [\Gamma]} \quad (5)$$

Результаты эксперимента по определению коэффициента отражения от содержания УМСФ в композиции на частоте 9,8 ГГц представлены на рис. 3.

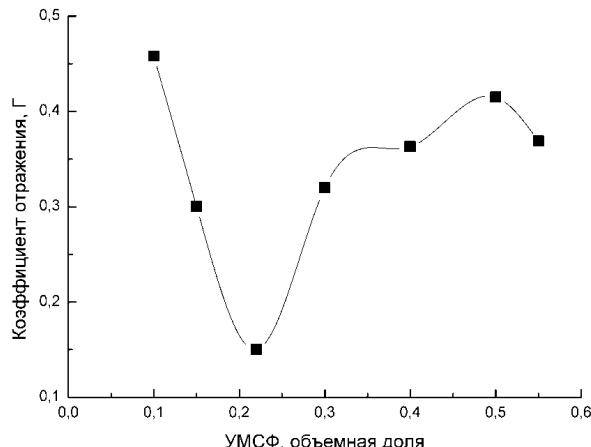


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения от объемной доли микросфер.

Кривая носит весьма сложный нелинейный характер. Максимальное поглощение находится вблизи почки переколии. Это явление предположительно можно объяснить тем, что при этом наблюдается сплошное обволакивание частиц полупроводника полидиметилсилоксаном и соответственно проникновение СВЧ радиоизлучения на значительную глубину образца. При этом высокое содержание углерода в синтактичном пенопласте приводит к значительной диссипации электромагнитной энергии. При дальнейшем повышении содержания углеродных микросфер наблюдается резкое возрастание коэффициента отражения, что, по-видимому, связано с увеличением проводящей поверхности материала.

#### Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Использование полых углеродных микросфер позволяет получать электропроводящие синтактичные пенопласти. 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.

- Наибольшее поглощение электромагнитного излучения синтактичным пенопластом на частоте 9,8 ГГц наблюдается вблизи точки перехода композиции в электропроводящее состояние.

- 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.

#### Литература

1. Bardella L. and Genna F. On the elastic behavior of syntactic foams // International Journal of Solids and Structures. - 2001. - N 38. - P. 307-333;
2. 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. - № 65. - P.1840 - 1847;
3. Chukhlanov V.Yu., Tereshina E.N. Polyorganosiloxane-Based Heat-Resistant Sealant with Improved Dielectric Characteristics // Polymer Science, Ser. C. - 2007. - Vol. 49. - N. 3. - P. 288-291;
4. Чухланов В.Ю., Жилин Д.В. Исследование влияния термостабилизаторов на диэлектрические свойства герметика на основе полидиметилсилоксана // Авиационные материалы и технологии. - 2012. - № 4. - С.56-59;
5. Chukhlanov V.Yu., Kriushenko S.S., and Chukhlanova N.V. Elastic Polyurethane Foams Modified by Tetraethoxysilane //Theoretical Foundations of Chemical Engineering, - 2015. - Vol. 49. N. 4.- P. 518-522
6. Pat. US 8058321B2 (publ. 2011). Syntactic foam incorporating vapor-grown carbon fibers;
7. Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. London: Cambridge University Press. - 2008. - 496 p.;
8. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. - М.: Химия. - 1990. - 237 с.;
9. Landauer R. // Zeitschrift f?r Physik B Condensed Matter -1987. - Vol. 68. - № 2. - P. 217-228.