УДК 621.315.616.9

Теплопроводящие полимерные материалы с высокими диэлектрическими характеристиками на основе олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами

Thermally conductive polymer materials with high dielectric characteristics based on oligodimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups

В.Ю. ЧУХЛАНОВ, Н.Н. СМИРНОВА, Н.В. ЧУХЛАНОВА

V.YU. CHUKHLANOV, N.N. SMIRNOVA, N.V. CHUKHLANOVA

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ), Владимир, Россия

Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletov (VlSU), Vladimir, Russia

kripton0@mail.ru

В представленной работе приведены результаты изучения полифункциональной термостойкой композиции на основе олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, наполненного нитридом бора. Показано влияние нитрида бора на физико-механические, теплофизические и электрические свойства герметизирующей композиции. Установлена зависимость коэффициента теплопроводности, удельного электрического сопротивления и других характеристик от содержания модификатора.

Ключевые слова: олигодиметилсилоксан, полимеры, нитрид бора, прочность, адгезия, теплопроводность, диэлектрическая проницаемость

The results of studying a polyfunctional heat-resistant composition based on oligodimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups filled with boron nitride are presented. The influence of boron nitride on the physical-mechanical, thermophysical and electrical properties of the sealing composition is shown. The dependence of thermal conductivity coefficient, electrical resistivity and other characteristics on the content of the modifier has been established.

Keywords: oligodimethylsiloxane, polymers, boron nitride, strength, adhesion, permittivity, thermal conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-17-20

Общеизвестным является тот факт, что для полиорганосилоксановых материалов характерна высокая устойчивость к неблагоприятным факторам: УФ-излучению, высоким температурам, химическим реагентам и микробиологическим воздействиям [1, 2]. Однако ненаполненные полисилоксановые смолы имеют весьма посредственные физико-механические характеристики, что, по всей видимости, обусловлено недостаточной интенсивностью реализуемых межмолекулярных взаимодействий. Кроме этого, при тепловой защите возникают проблемы с устойчивостью покрытия при возникновении локальных перегревов за счет небольшой теплопроводности кремнийорганической смолы [3, 4].

Создание новых видов материалов, обладающих повышенными теплопроводящими и одновременно высокими диэлектрическими характеристиками, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность охлаждения теплогенерирующих проводников в предельных режимах эксплуатации [6]. Поэтому сравнительно часто полиорганосилоксаны наполняют металлическими порошками [7]. Самым распространенным наполнителем является алюминиевая пудра. В этом случае композит приобретает повышенную термическую устойчивость не только за счет устранения локальных перегревов, но и за счет химического взаимодействия алюминия с реакционноспособными гидроксильными группами полиорганосилоксановой смолы с образованием более устойчивых полиалюмоорганосилоксанов [8]. Однако вследствие необратимых ухудшений диэлектрических характеристик такие композиции непригодны для изготовления электротехнических элементов конструкций зданий и сооружений. Необходимо отметить, что оксиды переходных металлов, хотя и в меньшей степени, чем свободный алюминий, но также снижают диэлектрические характеристики, в частности, электрическое сопротивление композиции [5, 9].

Можно полагать, что повысить электрическое сопротивление композиций можно путем использования в качестве наполнителей теплопроводящих материалов с высокими диэлектрическими показателями. Одним из интересных представителей такого рода материалов является нитрид бора. Это вещество относится к полупроводникам, превосходящим по ширине запрещенной зоны и величине пробивного электрического поля традиционные нитрид алюминия и карбид кремния [10].

Целью настоящей публикации является демонстрация результатов исследования физико-механических, теплофизических и электрических свойств полимерного композита на основе олигодиметилсилоксана с реакционноспособными гидроксильными группами, наполненного нитридом бора, которые позволят установить возможности его использования в строительной отрасли при эксплуатации в условиях повышенных температур и электрических полей.

Методы исследования

В работе использовались: олигодиметилсилоксан (ОДМС) с концевыми гидроксильными группами, выпускаемый под торговым названием диметилсилоксановый каучук СКТН-1 (ГОСТ 13835-73), в качестве связующего, катализатор К-18 (смесь диэтилдикаприлата олова и тетраэтоксисилана) (производитель ООО «Силан», г. Москва, ТУ 6-02-805-78) и гексагональный нитрид бора (III) со степенью чистоты «ос.ч.» Shandong Pengcheng Advanced Ceramics Co., Ltd КНР.

Для получения образцов в фарфоровую ступку помещали количество ОДМС и нитрида бора в соответствии с рецептурой, смесь тщательно перетирали в течение четырех часов. В полученную смесь добавляли катализатор К-18 из расчета 4 масс.ч. катализатора на 100 масс.ч. олигомера, и после интенсивного перемешивания в течение пяти минут композицию заливали в

формы, где и происходило отверждение образцов в течение 72 ч при температуре 25°С. Заливку вели без вакуумирования и виброуплотнения.

Определение прочности при растяжении проводили по стандартной методике ГОСТ Р 54553-2019 «Резина и термоэластопласты. Определение упругопрочностных свойств при растяжении». Метод А, тип образца – полоска, скорость нагружения 500 мм/мин.

Адгезию композита к поверхности оценивали по ГОСТ 32299-2013 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» с помощью цифрового адгезиметра ПСО-МГ4 методом отрыва стального цилиндра диаметром 20 мм, наклеенного высокопрочным клеем на композит, нанесенный на металлическую подложку. Адгезиметр ПСО-МГ4 оснащен пружинным устройством, прилагающим отрывное усилие к цилиндру. При отрыве от поверхности индикатор на шкале показывает численную величину адгезии, выраженную в силе, требуемой для отрыва цилиндра.

Твердость образцов композита по Шору А определяли с помощью цифрового твердомера в соответствии с ГОСТ 263−75 «Метод определения твердости по Шору А» (ASTM D2240).

Коэффициент теплопроводности измеряли на приборе МГТ-4. Объекты исследования представляли собой образцы размером 100×100×10 мм. Подробное описание работы прибора приведено в руководстве по эксплуатации «Измеритель теплопроводности ИТП-МГ4. Руководство по эксплуатации Э 12.102.010РЭ». СКБ Стройприбор, Челябинск.

Измерение электрической проводимости композиции проводили на установке, состоящей из измерительной ячейки, представляющей собой два электрода из нержавеющей стали (один подвижный и один неподвижный) и прижимного устройства. Перед измерением торцы образца, контактирующие с электродами, обрабатывали электропроводящей пастой. Выбор размеров образцов, последующие измерения и обработку результатов выполняли в соответствии с ГОСТ6433.2−71 (ASTM D257) «Материалы электроизоляционные твердые. Метод определения электрического сопротивления». В качестве регистратора данных при измерении электрической проводимости диэлектриков использовался высокоточный тераомметр UNI-T UT513, работающий под управлением ОС Windows 11.

Математическое моделирование и математическую обработку результатов эксперимента проводили с использованием пакетов программ Mathcad и OriginLab.

Результаты и их обсуждение

Процесс отверждения ОДМС происходит за счет взаимодействия концевых функциональных гидроксильных групп с тетраэтоксисиланом, входящим в состав катализатора К-18. При этом происходит взаимодействие гидроксильных групп соседних макромолекул с образованием сшитой трехмерной структуры, сопровождаемое выделением молекулы этанола.

Реакция протекает при комнатной температуре в течение 72 часов [1]. В ранее опубликованных работах [11] было показано, что введение бора приводит к резкому изменению реологических характеристик композиции и её сильному структурированию, что делает неприемлемым его использование в качестве наполнителя в заливочных технологиях. Нитрид бора в этих же условиях на реологию композиции не влияет. Однако в целом можно говорить о высокой вероятности взаимодействия нитрида бора с гидроксильными группами ОДМС с образованием химических связей между связующим и наполнителем, но лишь в условиях высоких температур.

Большинство полимерных композиций представляют собой следующую структуру: наполнитель в виде соприкасающихся по всему объему дисперсных частиц, равномерно распределенных в полимерной матрице. Равномерность структуры композиции оценивалась методом оптической микроскопии (темное поле) и, косвенно, по достижению максимальных прочностных результатов и прекращению изменения значений прочности при растяжении образцов при продолжительности смешения более четырех часов в процессе их получения. Соприкосновение частиц по всему объему происходит при содержании наполнителя свыше 25 об.%.

Проведенные на микроанализаторе Horiba LB-550 (HORIBA Group, Япония) исследования используемого в работе нитрида бора показали, что основная часть его частиц сосредоточена в узкой области от 3 мкм до 5 мкм (рис. 1). Процесс введения наполнителя в ОДМС и распределение его в связующем протекает сравнительно легко без образования агломератов.

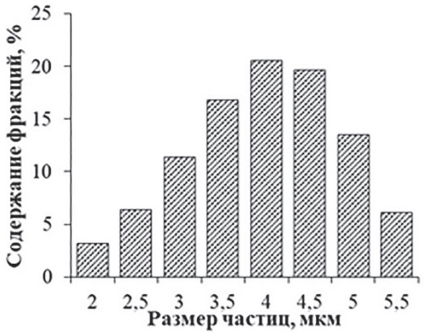

Рис. 1. Фракционный состав нитрида бора.

Прочностные характеристики являются крайне важными для большинства композитов. Основываясь на теоретических представлениях [2, 10] и результатах экспериментальных исследований прочностных характеристик наполненных полярными наполнителями кремнийорганических смол [2, 10], можно говорить о закономерности возрастания прочности полученных в настоящей работе образцов (таблица 1). При введении наполнителя в эластомер часто наблюдается возрастание прочности материала, исследуемые системы продемонстрировали аналогичное поведение (рис. 2). Упрочнение можно объяснить, используя модель скольжения молекул эластомера по поверхности наполнителя (модель Даннеберга): при отсутствии наполнителя в первую очередь рвутся короткие цепи, а при его наличии число нагруженных цепей возрастает, что приводит к перераспределению нагрузки. При добавлении нитрида бора свыше 5 об.% наблюдается возрастание прочности композита. Можно ожидать, что при 25–35 об.% прочность при растяжении достигнет экстремума.

Таблица 1. Характеристики композиции.

Содержание наполнителя, об.%	Плотность, кг/м^3	Прочность при отрыве (подложка алюминий), МПа	Прочность при отрыве (подложка сталь), МПа	Твердость по Шору (А), ед.
–	980	0,08	0,11	24
10	1020	0,12	0,15	35
20	1160	0,21	0,24	44
25	1208	0,44	0,53	51

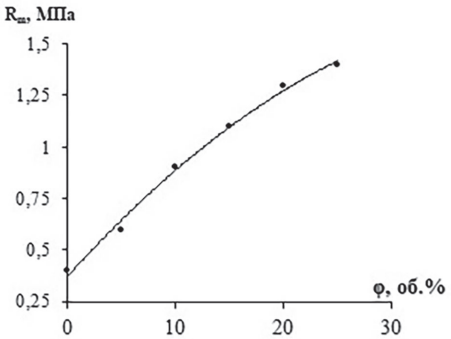

Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении композиций от содержания нитрида бора.

Эффект усиления возможен также за счет образования прочных физических связей между связующим и наполнителем, например, не прореагировавшими гидроксильными группами и полярными группами на поверхности нитрида бора. Исходя из представлений теории перколяции [13], можно ожидать, что при содержании наполнителя свыше 25 об.% будет достигнут максимум прочностных показателей, а затем будет наблюдаться снижение прочности композита, связанное с недостатком связующего и неполным обволакиванием частиц нитрида бора.

Адгезионные характеристики являются достаточно важными в том случае, когда композит предполагается использовать в качестве герметизирующего материала. В целом немодифицированные

полиорганосилоксаны характеризуются сравнительно невысокими адгезионными свойствами. Исследования прочности при отрыве отвержденной композиции от подложек из различных материалов показали, что данная величина возрастает с введением нитрида бора (см. таблицу). Это можно объяснить абсорбционной теорией адгезии, связывающей появление в композиции фазы из субмикронного нитрида бора с возрастанием межмолекулярного взаимодействия между субстратом и подложкой. На практике возрастание прочности при отрыве полисилоксанов от подложек из различных материалов наблюдается при введении в них ряда оксидов, таких как оксиды железа, цинка, титана [12].

Безусловно, адгезионные характеристики композиции в значительной степени зависят от материала подложки. Так, прочность при отрыве дисков от подложки из стали марки Сталь 3 несколько выше, чем от подложки из алюминия. Введение нитрида бора также способствует повышению относительной твердости герметизирующего материала (см. таблицу), что связано со структурированием полимера. Надо отметить, что введение нитрида бора до 25 об.% за счет структурирования приводит к повышению твердости по Шору по сравнению с чистым полимером практически в два раза.

Как ранее упоминалось, исследования показали, что распределение частиц наполнителя в композите статистическое. Исходя из теории перколяции, переход будет зависеть от объемной доли наполнителя [13]:

$$\sigma_{DC} \propto \left(v_f - v_{fc}\right)^t \quad (1)$$

где v_f – объемная доля проводящего компонента; v_{fc} – порог перколяции.

Моделирование методом Монте-Карло для композиции со сферическими моноразмерными частицами дает значение v_{fc} = 0,16. Для композиции с полидисперсным составом точка перколяции будет смещаться и составит 0,25 [13].

На теплофизические характеристики композиции, кроме формы частиц, в значительной степени будут оказывать влияние как природа связующего и наполнителя, так и соотношение компонентов. Теплопроводность композиционных материалов, состоящих из нескольких компонентов, может быть определена с помощью следующей зависимости [14]:

$$\lambda = \lambda_{св}(1 - \varphi) + \lambda_{н}\varphi \quad (2)$$

где λ – теплопроводность многокомпонентного материала;
$\lambda_{св}$, $\lambda_{н}$ – теплопроводность первого и второго компонентов;
φ – объемная доля наполнителя.

Однако достаточно часто наблюдаются расхождения между расчетными и экспериментальными данными, связанные с определенной неравномерностью в расположении частиц наполнителя в композиции, влагопоглощением, наличием незначительного количества газовой фазы, не удаленной в процессе получения композиции вследствие аномально высокой вязкости связующего и т.д. Поэтому на практике пользуются значениями коэффициента теплопроводности, полученными экспериментальными методами.

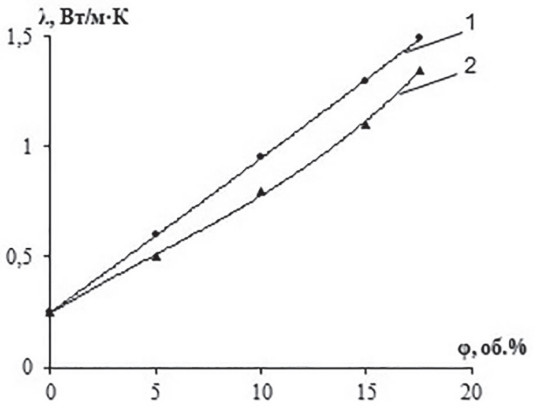

Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности герметизирующего материала от содержания наполнителя: *1* – расчетная; *2* – экспериментальная.

На рис. 3 представлены расчетные и экспериментальные значения коэффициента теплопроводности СП со связующим ПДМС при 25°С. В исследуемом интервале наполнения до 20% значения теплопроводности описываются следующим образом: для расчетной – восходящей линейной зависимостью (рис. 3, кривая *1*), для экспериментальной − восходящей зависимостью, близкой к линейной (рис 3, кривая *2*). С увеличением содержания нитрида бора коэффициент теплопроводности возрастает по линейной зависимости. Однако можно предположить, что при увеличении концентрации наполнителя до точки перколяции произойдет скачкообразный рост теплопроводящих характеристик.

Следует отметить, что более высокое значение коэффициента теплопроводности ненаполненного кремнийорганического олигомера по сравнению с аналогичными органическими материалами объясняется высокой гибкостью макромолекул полиорганосилоксана, связанной с низким межмолекулярным взаимодействием силиконовых цепей.

Для оценки эффективности разработанных композитов в среде MathCad были проведены модельные расчеты, показывающие распределение температур на плоскости с использованием уравнения Пуассона. Двумерное уравнение Пуассона – пример линейного дифференциального уравнения в частных производных эллиптического типа, включающее в себя вторые производные функции $T(x,y)$ по двум пространственным переменным [15]:

$$\frac{\partial^2 T(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x,y)}{\partial y^2} = -f(x, y). \quad (3)$$

Уравнение Пуассона часто описывает стационарное распределение температуры $T(x, y)$ на плоскости, в которой имеются источники (или поглотители) тепла с интенсивностью $f(x,y)$. Именно в этой физической интерпретации и будем далее рассматривать уравнение Пуассона. Поэтому искомая функция была обозначена символом *T*. Корректная постановка краевой задачи для уравнения Пуассона требует задания четырех граничных условий. Для упрощения решения все граничные условия были приравнены к нулю.

Решение проводилось в среде Mathcad численным методом с использованием встроенной функции Relax. Результаты расчетов, приведенные в виде линий равных уровней (рис. 4), показали, что при одинаковой энергетической нагрузке на проводник при использовании сшитого полиэтилена температура на границе металл-полимер может превышать 200°С. При этих температурах в полимере начинают происходить деструкционные процессы, сопровождаемые необратимым ухудшением физико-механических и электрических характеристик. При этой же энергетической нагрузке при использовании теплопроводящего композита температура в системе не повышается более чем на 40°С по отношению к первоначальной.

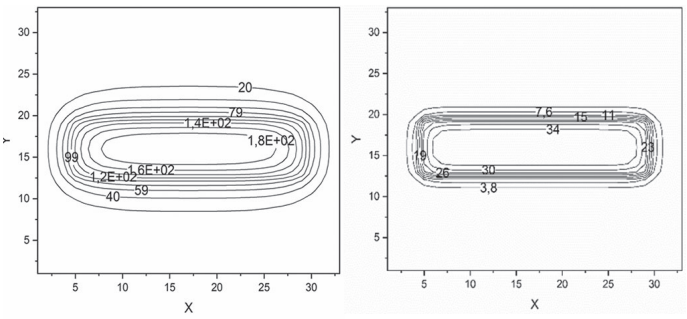

Рис. 4. Линии равных уровней распределения температуры в сшитом полиэтилене (а) и полиорганосилоксане (б), наполненном нитридом бора.

При использовании гексагонального нитрида бора возникает вопрос, почему нитрид бора, обладая высоким коэффициентом теплопроводности, не проводит электричество. Полярные связи B–N мешают переносу электронов, так что нитрид бора в этой форме не является электрическим проводником, в отличие от графита, который проводит электричество через сеть пи-связей в плоскости своих гексагональных кристаллов.

Существующие теоретические представления не противоречат характеру зависимости электрического сопротивления полимерной композиции от содержания нитрида бора и тому факту, что точка перколяции проявляется при содержании не менее 0,16 объемных долей наполнителя в композиции (формула 1).

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости удельного сопротивления герметизирующего материала от содержания нитрида бора при различных температурах. Измерения проводились при напряжении на электродах 1000 В.

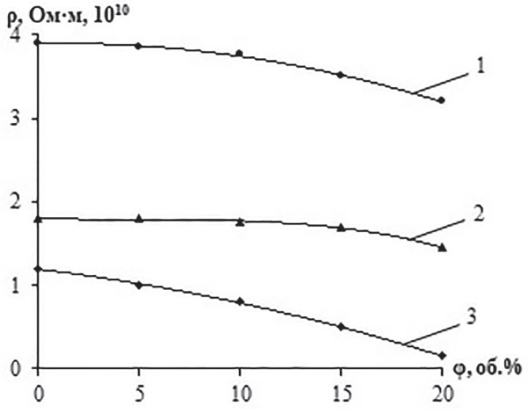

Рис. 5. Изменение удельного электрического сопротивления герметизирующего материала от содержания нитрида бора: *1* − при температуре 25°С; *2* − при температуре 50°С; *3* − при температуре 75°С.

В общем случае, с ростом температуры электрическое сопротивление герметизирующих материалов уменьшается. При температуре 25°С зависимость носит нисходящий характер (рис. 5, кривая *1*). С возрастанием температуры до 50°С удельное сопротивление снижается в два раза, но при этом характер зависимости существенно не изменяется (рис. 5, кривая *2*). При дальнейшем повышении температуры продолжается снижение электрического сопротивления (рис. 5, кривая *3*). Снижение электрического сопротивления в исследуемом диапазоне температур в большей степени связано с увеличением ионной проводимости полиорганосилоксана.

Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в границах сохранения реологических свойств (до 20–25 об.%) введение нитрида бора приводит к повышению механических свойств, аналогичный эффект наблюдается при исследовании адгезионных характеристик методом определения прочности при отрыве. Наибольшая прочность при отрыве наблюдается на подложке из стали, наименьшая − на подложке из алюминия, что связано с наличием на поверхности стали гидроксильных групп;
- введение 20% (об) нитрида бора приводит к повышению коэффициента теплопроводности до 1,5 Вт/м·К;
- в среде Mathcad с использованием встроенной функции Relax численным методом проведено решение задачи теплопроводности, описываемой эллиптическим уравнением Пуассона;
- установлена зависимость удельного электрического сопротивления от температуры и содержания наполнителя: с ростом температуры удельное электрическое сопротивление снижается, что связано с ионной проводимостью полиорганосилоксана;
- результаты работы могут найти широкое прикладное применение в различных областях науки и техники.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ). Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение №075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

Литература

1. Lomakin, S.M., Koverzanova, E.V., Shilkina, N.G., Usachev, S.V., Zaikov, G.E. Thermal Degradation of Polystyrene-Polydimethylsiloxane Blends. Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76. No. 3. – P. 472–482. DOI: 10.1023/A:1025677423514.
2. Robeynsa, C., Picardb, L., François, G. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An “Augmented Review”. Progress in Organic Coatings. 2018. Vol. 125. Pp. 287−315. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2018.03.025.
3. Anthony, J., O’Lenick, A.J. Silicone polymers: new possibilities in nanotechnology. American Chemical Society. Symposium series. 2007. Vol. 961. – P. 165–175. DOI: 10.1021/bk-2007-0961.ch009.
4. Nambiar, S., Yeow, J.T.W. Polymer-composite materials for radiation protection. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. 4. – P. 5717–5726. doi.org/10.1021/am300783d.
5. Matsuda, R., Isano, Y., Ueno, K., Ota H. Highly stretchable and sensitive silicone composites with positive piezoconductivity using nickel powder and ionic liquid. APL Bioengineering. 2023. 7. 016108. doi.org/10.1063/5.0124959;
6. Khelevina, OG. Fireproof Materials with a Vulcanised Coating based on Heteroorganic Siloxane Oligomers. International Polymer Science and Technology. 2014. 41(7). – P. 17–20. DOI:10.1177/0307174X1404100703.
7. Khrustalyov, A., Zhukov, I., Nikitin, P., Kolarik, V., Klein, F., Akhmadieva, A., Vorozhtsov, A. Study of Influence of Aluminum Nitride Nanoparticles on the Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of AZ91 Alloy. Metals. 2022. 12. 277. https://doi.org/10.3390/met12020277.
8. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Горбачев Д.Л. Кинетические особенности диспергирования кремнийорганических соединений в вакууме и молекулярная структура покрытий, осажденных из летучих продуктов диспергирования. – Проблемы физики, математики и техники, № 3 (8), 2011. – С. 32–38..
9. Баженов, С.Л., Берлин, А.А., Кульков, А.А., Ошмян, В.Г. Полимерные композиционные материалы. Интеллект. 2010. – 352 с.
10. Shui, Y., Huang, L., Wei, Ch., Sun, G., Chen, J., Lu, A., Sun, L., Liu, D. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber. Composites Science and Technology. 2021. Vol. 215. 109024. doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.10902;
11. Landauer, R. Zeitschrift für Physik. Condensed Matter. 1987. V. 68. №2. – P. 217–223.
12. Blythe, T., Bloor, D. Electrical properties of polymers. 2nd edn. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. – 480 p.
13. Geuzaine, C., Remacle, J.-F. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2009. Vol. 79, No.11. – P. 1309–1331. doi.org/10.1002/nme.2579.
14. Lewandowski, K.; Skórczewska, K. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. Polymers. 2022. 14. 3035. doi.org/10.3390/polym14153035.
15. Geuzaine, C., Remacle, J.-F. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. International Journal for Numerical Methods in Engineering. 2009. Vol. 79, No.11. – P. 1309–1331. doi.org/10.1002/nme.2579.