

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПИТОМОГО ОПОРУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ ТА ПОЛІДИСПЕРСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ

*Кальба Є.М., Голотенко С.М., Гарматюк Р.Т.,  
Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка  
Голотенко О.С.,  
Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя*

*У статті проаналізовано вплив складу інгредієнтів, режиму полімеризації та впливу енергетичних полів на питомий опір полімер композитів. Обґрунтовано ефективність комплексного використання епоксидних полімерів, пластинчастого графіту, технічного вуглецю та феромагнітного нанодисперсного «крокусу» для електропровідних покриттів. Досліджено вплив енергетичних полів на питомий опір епоксикомпозитів.*

*Ключові слова: питомий опір, електропровідне покриття, енергетичні поля*

**Загальна постановка задачі та її актуальність.** Серед розроблених методів захисту деталей технологічного обладнання від зношення і корозії позитивного ефекту можна досягнути за рахунок нанесення гальванічних покриттів на основі хрому. Однак їх формування на поверхні магнієвих сплавів внаслідок хімічної взаємодії компонентів погіршує фізико-механічні властивості системи «метал-покриття». В зв'язку з цим очевидною є потреба створення комплексного захисного покриття, у якому б проміжною ланкою був шар, що володіє високою адгезією до основи і має відповідні електрофізичні характеристики.

Актуальність вирішення цієї проблеми полягає у використанні електропровідних композиційних матеріалів і покриттів на основі епоксидних смол, наповнених діа-, пара- і феромагнітними нано- та дрібнодисперсними компонентами, які мають високу адгезію до металевої основи, технологічність при формуванні покриттів на деталі складної конфігурації, розвинуту сировинну базу.

**Аналіз існуючих рішень.** Першими електропровідними полімерними матеріалами на основі фенолформальдегідних смол були наповнені графітом композиції, які використовувалися для виготовлення резисторів. Потім з'явилися наповнені технічним вуглецем електропровідні еластичні матеріали, спочатку на основі натурального, а потім і синтетичного каучуків. При використанні вуглецевих наповнювачів можна одержати матеріали з питомим опором біля  $10^{-4}$  Ом·м, а при використанні металевих наповнювачів – біля  $10^{-6}$  Ом·м. Першими роботами, присвяченими технології виготовлення і дослідженню властивостей електропровідних гум є публікації Р. Нормана [1] і В. Гуля [2]. Застосування електропровідних полімеркомпозиційних матеріалів в машинобудуванні потребує проведення додаткових досліджень з використанням впливу енергетичних полів, що дозволяє раціонально підійти до процесу оптимізації складу розроблюваної композиції.

**Метою проведених досліджень** є залежність питомого опору полімеркомпозиційного покриття від складу інгредієнтів, режиму полімеризації та дії енергетичних полів.

**Методика та матеріали досліджень.** При формуванні полімерної матриці використали епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яку структурували аміним твердником – поліетиленполіаміном (ПЕПА) в кількості 12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли. Для пластифікації композиції застосовували аліфатичну смолу ДЕГ-1, яка являє собою дигліциділовий ефір диетиленгліколю. В якості наповнювачів при дослідженні питомого опору полімеркомпозиційних покриттів гетерогенної структури використовували порошки пластинчастого графіту, технічного вуглецю і «крокусу».

Вплив ультразвукових коливань на властивості наповнених полімерних композицій досліджували на ультразвуковій установці при частоті коливань 22 кГц, амплітуді коливань 10 - 40 мкм і часі обробки – до 5 хвилин. При дослідженні впливу високочастотного електромагнітного поля (ВЧЕМП) проводили обробку змінним магнітним полем напруженістю 50 - 150 А/м при частоті 50 МГц і часі обробки – до 6 хвилин.

Електропровідні характеристики визначали за стандартною методикою.

**Викладення основного матеріалу досліджень.** Одним із напрямків зменшення питомого опору полімеркомпозиційних покриттів є армування полімеру дисперсними наповнювачами. Як електропровідний наповнювач використовують в основному срібло, нікель, мідь, графіт, технічний вуглець. Для одержання покриттів з високою провідністю використовують наповнювач з частинками пластинчастої або лускатої форми [3]. Використання наповнювачів дозволяє отримати композиції із заданими властивостями, які можна варіювати, змінюючи природу, гранулометричний склад, форму частинок і ступінь наповнення. Можливості в цій області надзвичайно широкі, а коло вирішуваних завдань в остаточному підсумку визначаються конкретними вимогами, які ставляться до матеріалів [4].

Для визначення впливу природи наповнювачів на електропровідність полімеркомпозитів використовували порошки пластинчастого графіту, технічного вуглецю, технічного графіту та вуглетканину графітизовану подрібнену. Встановлено низький питомий опір композиції на основі вуглетканини графітизованої подрібненої (рис. 1), але враховуючи складність нанесення покриттів на її основі було використано пластинчастий графіт. Показано перспективність використання в якості допоміжного наповнювача нанодисперсного технічного вуглецю в кількості 40 мас.ч., (тут і далі за текстом вміст інгредієнтів наведений у мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20), що дозволяє додатково знизити електричний опір на 20 - 25% (рис. 2).

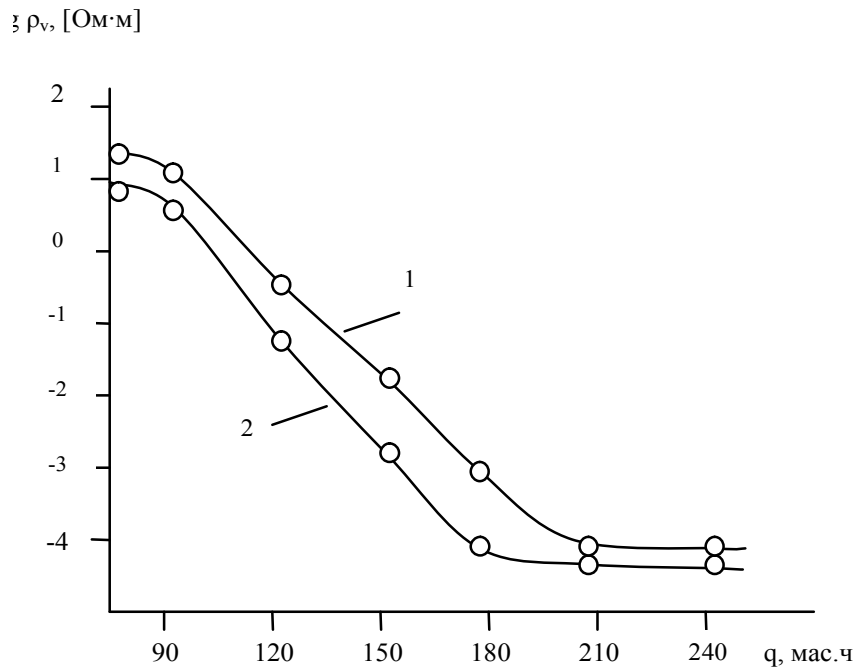


Рисунок 1 – Залежність питомого опору композиції від кількості основного наповнювача: 1 – пластинчастий графіт; 2 – вуглетканина графітизована подрібнена

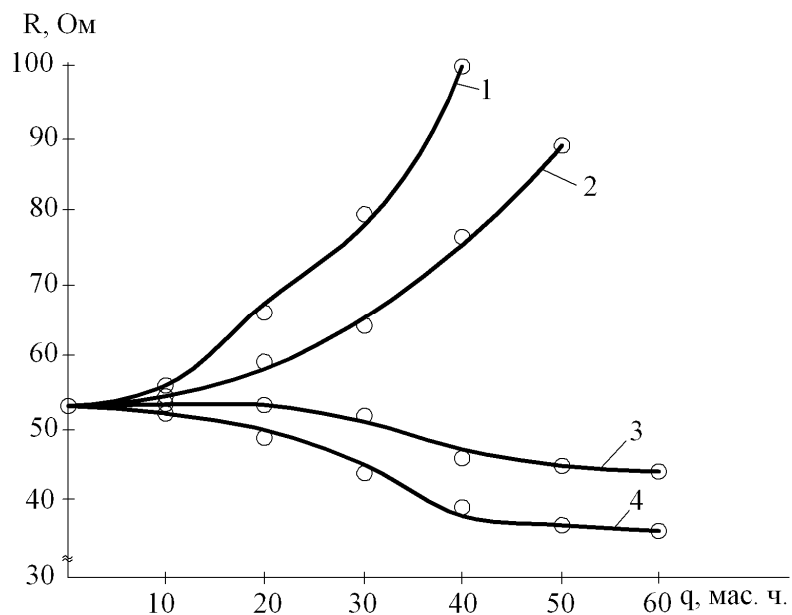


Рисунок 2 – Залежність електричного опору композиції наповненої пластинчастим графітом (200 мас. ч.) від природи і кількості дрібнодисперсного наповнювача: 1–алюміній; 2 –бронза; 3 – технічний графіт; 4 – технічний вуглець

В результаті проведених досліджень з використанням методу математичного планування експерименту встановлено оптимальний склад композиції на основі епоксидної смоли ЕД-20 (100 мас.ч.), пластинчастого графіту (200 мас.ч.) та 40 мас.ч. технічного вуглецю. З метою надання композиції магнітних властивостей додатково вводили феромагнітний нанодисперсний «крокус» (20 мас.ч.).

Цікаво було дослідити вплив режиму полімеризації на питомий опір покриття. Відомо [5], що електропровідність композиту в усіх випадках вища, якщо після нанесення покриття не піддається технологічній витримці на повітрі при температурі 293 К, а одразу поміщається в термокамеру.

У цьому випадку одержали кращі результати електропровідності, але спостерігається утворення пор із високою ймовірністю утворення мікротріщин внаслідок інтенсивного випаровування розчинника.

Встановлено (табл. 1), що найбільш сприятливим є ступінчастий режим тверднення, при якому спочатку покриття видержують протягом 2 год. при температурі 293 К, а потім полімеризують при температурі 353 К протягом 2,5 год. і 3 год. при температурі 423 К.

Таблиця 1 – Вплив режимів тверднення на питомий опір

Режим тверднення	Температура, К	Час, год	Питомий опір, Ом·м
Звичайний	293	24	$(1,4-2,2) \times 10^{-3}$
	323	5	$(7,3-11,5) \times 10^{-4}$
	353	5	$(5,8-7,3) \times 10^{-4}$
Ступінчастий	353	2,5	$(1,4-4,2) \times 10^{-4}$
	423	3	
	293	2	$(2,2-5,2) \times 10^{-4}$
	353	2,5	
	423	3	

В роботі значна увага приділена вивченню впливу енергетичних полів на питомий опір наповнених полімеркомпозитів. Відомо, що механічні, а особливо електропровідні властивості покриттів в значній мірі залежать від технології одержання, зокрема, необхідно, щоб наповнювач був рівномірно диспергований у всьому об'ємі. Для цього, після механічного змішування проводили додаткову обробку енергетичними полями.

Досліджено, що ультразвукова обробка полімерної композиції сприяє інтенсивному перемішуванню окремих компонентів та їхньому рівномірному розподілу в об'ємі. Досліджено вплив тривалості обробки ультразвуком при амплітуді коливань 15 - 20 мкм та частоті коливань магнітострикційного вібратора 22 кГц на питомий опір полімеркомпозитів. Встановлено, що максимальне зниження питомого опору спостерігаємо після ультразвукової обробки протягом 3-4 хв. Збільшення тривалості обробки до 6 хв. призводить до підвищення питомого опору, що зумовлено частковим зшиванням композиції в процесі обробки через значне підвищення температури, внаслідок чого зростає в'язкість систем і знижується змочуваність субстрату (рис. 3).

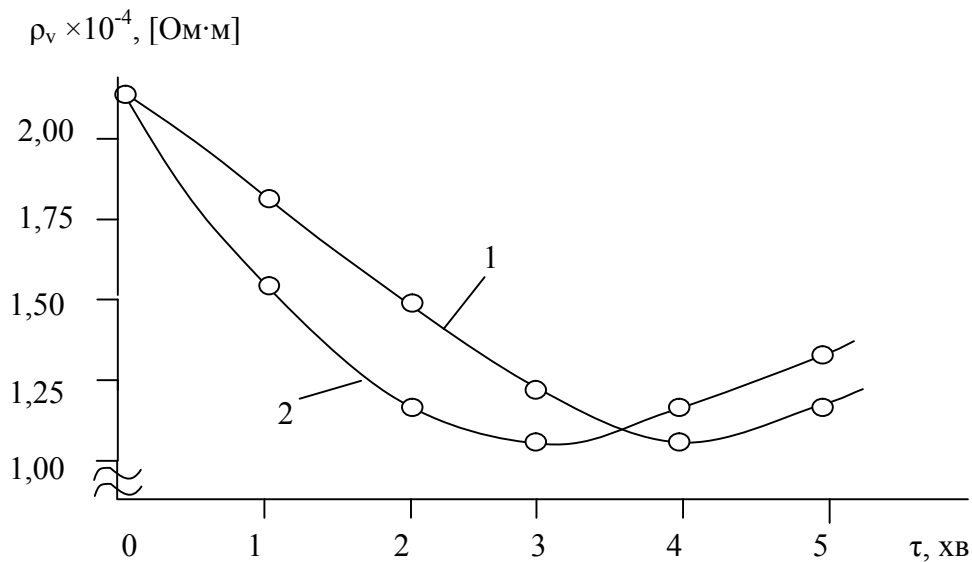


Рисунок 3 – Вплив тривалості УЗ обробки на питомий опір полімеркомпозитів: 1 – амплітуда коливань 15 мкм; 2 – амплітуда коливань 20 мкм

Розмішування наповнювача у вигляді ланцюжків, орієнтованих паралельно напрямку електромагнітного поля, є особливо ефективним, оскільки, найбільша кількість частинок приймає участь в проходженні струму [6]. При накладанні електромагнітного поля, в результаті взаємодії з магнітним полем диполя виникає крутний момент, який прагне повернути частинку навколо своєї осі, перпендикулярної вектору напруженості електромагнітного поля і розмістити її паралельно силовим лініям магнітного поля. Між сусідніми частинками виникає взаємодія, внаслідок якої вони розміщуються ланцюжками. Найбільшого ефекту досягається при обробці високочастотним електромагнітним полем. При цьому число ланцюжків із частинок наповнювача на одиницю площі зростає, між частинками утворюються містки, що замикаються між собою, в результаті виникає орієнтована структура з низьким питомим опором. Найбільшого ефекту досягається при обробці високочастотним електромагнітним полем напруженістю 100 А/м. При обробці протягом 3-4 хв. спостерігається суттєве зниження питомого опору під дією високочастотного електромагнітного поля, яке пояснюється коливанням частинок феромагнітного наповнювача та їх взаємодією між собою, що попереджує агрегатацію структурних елементів і дозволяє сформувати рівномірно розподілену просторову сітку наповнювача в матриці. Збільшення тривалості обробки до 6 хв. не призводить до значного зниження питомого опору, що свідчить про завершення процесу структуроутворення (рис. 4). В результаті проведених досліджень встановлено, що одночасна обробка ультразвуком ( $f = 22$  кГц,  $A = 15-20$  мкм,  $\tau = 3-4$  хв) і високочастотним електромагнітним полем ( $\nu = 50$  МГц,  $H = 100$  А/м,  $\tau = 3-4$  хв) полімерної композиції, дозволяє знизити питомий опір матеріалу до  $9,4 - 6,8 \times 10^{-5}$  Ом·м,

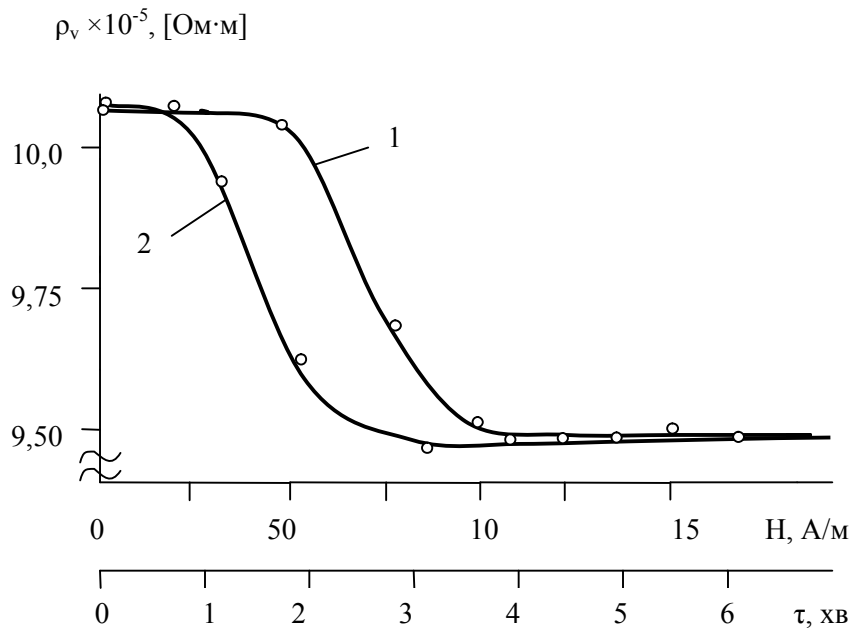


Рисунок 4 – Вплив високочастотної електромагнітної обробки ( $\nu=50$  МГц) на питомий опір полімеркомпозитів:

- 1 – залежність питомого опору від напруженості високочастотного електромагнітного поля;
- 2 – залежність питомого опору від часу обробки високочастотним електромагнітним полем.

При дослідженні впливу старіння при підвищених температурах старіння на питомий опір розробленого електропровідного полімеркомпозиційного матеріалу, який полімеризували згідно розробленого температурно-часового режиму, встановлено, що він витримує теплове старіння при температурі 433 К, протягом 200 год.

**Висновки.** В результаті проведених досліджень питомого опору електропровідних покриттів встановлено, що використання як електропровідного матеріалу пластинчастого графіту дисперсністю 40-120 мкм, технічного вуглецю дисперсністю 2-4 мкм та нанодисперсного наповнювача із застосуванням ступінчастого режиму полімеризації дозволяє отримати композиційний матеріал з питомим опором  $2,2 \times 10^{-4} - 5,2 \times 10^{-4}$  Ом·м. Вперше встановлено необхідність введення феромагнітного нанодисперсного наповнювача з наступною комплексною (ультразвуковою та високочастотною електромагнітною) обробкою протягом 3-4 хв, внаслідок якої взаємодія магнітного поля часток наповнювача і активних радикалів матриці забезпечує просторову орієнтацію наповнювача та високий ступінь зшивання композиції і сприяє утворенню рівномірно розподіленої просторової сітки наповнювача знижуючи питомий опір композитів з  $2,2-5,2 \times 10^{-4}$  Ом·м до  $9,4-6,8 \times 10^{-5}$  Ом·м.

---

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. 35. Norman R.H., Conductive Rubber and Plastics. Amsterdam, Elsevier. // 1970. – 277 p.
2. Гуль В. Е. Электропроводящие полимерные композиции / В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль. – М. :Химия, 1984. – 240 с.
3. Kurosaki Ryozo. Электрические и термические свойства плоского нагревателя из полимера, наполненного хлопьевидными частицами/ Kurosaki Ryozo, Kitano Takeshi // Nippon setchaku gakkaiishi. J. Adhes. Soc. Jap. – 2003. – 39, № 4. – С. 136-145.
4. Аскадский А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М. : Химия 1983. – 176 с.
5. Промышленные полимерные композиционные материалы / [под ред. П.Г. Бабаевского] ; пер. с англ. – М.: Химия, 1980. – 472 с.
6. Барьяхтар В. Г. В мире магнитных йоменов / В. Г. Барьяхтар, В. А. Иванов. – К. : Наукова думка, 1986. – 160 с.

**Кальба Е.М., Голотенко С.М., Гарматюк Р.Т., Голотенко О.С.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА  
ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАПОЛНИТЕЛЕЙ

*В статье проанализировано влияние состава ингредиентов, режима полимеризации, а также влияния энергетических полей на удельное сопротивление полимеркомпозитов. Обоснована эффективность комплексного использования эпоксидных полимеров, пластинчатого графита, технического углерода и ферритмагнитного нанодисперсного «крокуса» для электропроводящих покрытий. Исследовано влияние энергетических полей на удельное сопротивление.*

*Ключевые слова: удельное сопротивление, электропроводящее покрытие, энергетические поля.*

**Kalba Y.M., Holotenko S.M., Harmatyuk P.T., Holotenko O.S.**  
INVESTIGATION OF SPECIFIC RESISTANCE OF ELECTRO-CONDUCTING COVERAGES ON THE  
BASIS OF EPOXY MATRIX AND MULTIDISPERSE CARBON FILLERS

*Influence of composition of ingredients, is analysed, mode of polymerization, as well as influence of power fields on specific resistance of polymer composites is analysed. Efficiency of complex use of epoxy polymers, plate graphite, technical carbon and of nanodisperse «crocus» for electro-conducting coverages is reasoned. Influence of power fields on specific resistance is investigated.*

*Keywords: specific resistance, electro-conducting coverage, power fields.*