

УДК678.01:573.311

Є. Кальба, канд. техн. наук; Р. Гарматюк

Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОГО І ВИСОКОЧАСТОТНОГО ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПОЛІВ ТА РЕЖИМУ ФОРМУВАННЯ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРКОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

У роботі проаналізовано вплив режиму формування і зовнішніх фізичних полів (ультразвукового і високочастотного електромагнітного) на електропровідність полімеркомпозиційних покриттів. Наведено спосіб підвищення електропровідності матеріалів на основі епоксидної смоли, наповненої порошками пластинчастого графіту, технічного вуглецю, технічного графіту, де в процесі полімеризації в останній, за допомогою коронного розряду, утворюється електричне поле високої напруженості. Досліджено оптимальну тривалість оброблення полімерної композиції. Встановлено, що ультразвукове оброблення зменшує питомий опір на 40%, а високочастотне електромагнітне оброблення, з наступним йонно-плазмовим – на 53%. Наведено результати досліджень електропровідності композиційних матеріалів.

Ключові слова: епоксидна композиція, полімеркомпозиційне покриття, наповнювач, зовнішні фізичні поля, йонно-плазмове оброблення, електропровідність.

E. Kalba, R. Garmatiuk

INFLUENCE EXTERNAL ULTRASONIC AND HIGH-FREQUENCY ELECTROMAGNETIC FIELDS AND A MODE OF POLYMERIZATION ON ELECTROCONDUCTIVITY POLIMERIC COMPOSITSON COATINGS.

In work influence of a mode of polymerization and external physical fields on electroconductivity polimeric compositson coatings is analysed. It is given a way iincreases electroconductivity materials on the basis of peroxides pitches, filled by powders plate graphite, technical carbon, technical graphite where in process polymerizations in last by means of crown the category the field big strain is created electrical. It is established, optimum duration of processing of a polymeric composition. It is established, optimum duration processing of a polymeric composition. It is established, that ultrasonic processing promotes reduction of specific resistance by 40 %, and high-frequency electromagnetic processing with the subsequent is ionic-plasma processing on 53 %. Results of researches electroconductivity compositson materials are induced.

Key words: epoxide a composition, polymeric composition coating, filler, external physical fields, ion-plasma processing, electroconductive.

Загальна постановка задачі та її актуальність. Для забезпечення технічного прогресу в галузі агропромислового комплексу (АПК) та енергозбереженні виникає необхідність розробити нові захисні покриття на основі полімеркомпозиційних матеріалів, які б підвищували електропровідні, фізико-механічні, експлуатаційні властивості та знижували затрати енергії та матеріалів. Більшість полімерів – електричні ізолятори, але з них можна виготовити електропровідні композиції, увівши дисперсні наповнювачі, в тому числі – технічний вуглець, графіт, вуглеграфітові волокна, метали. Для оптимізації електропровідних властивостей полімеркомпозиційних матеріалів та покриттів на їхній основі доцільно використати вплив зовнішніх фізичних полів (ультразвукового і високочастотного електромагнітного), що дозволить отримати електропровідні композиції.

Аналіз існуючих рішень. Першими електропровідними полімерними матеріалами на основі фенолформальдегідних смол були наповнені графітом композиції, які використовували 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 отримати матеріали з питомим опором близько 10^{-4} Ом·м, а при використанні металевих наповнювачів – близько 10^{-6} Ом·м. Для виробів, які використовують для стікання електричного заряду верхня межа опору становить 10^6 - 10^8 Ом·м, тоді як для інших виробів, де висока електропровідність не допустима, нижня межа опору 10^4 – 10^5 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 у машинобудуванні потребує проведення додаткових досліджень з використанням впливу зовнішніх фізичних полів, що дозволяє раціонально підійти до процесу оптимізації складу розроблюваної композиції.

Мета проведених досліджень – вивчити електропровідність полімеркомпозиційного покриття з використанням впливу зовнішніх фізичних полів та режиму полімеризації.

Методика та матеріали досліджень

При формуванні полімерної матриці використали епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яку структурували аміним твердником – поліетиленполіаміном (ПЕПА) у кількості 12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидної смоли. Для пластифікації композиції застосовували аліфатичну смолу ДЕГ-1, яка є дигліциділовим ефіром диетиленгліколю. Як наповнювачі при дослідженні електропровідності полімеркомпозиційних захисних покриттів гетерогенної структури використовували порошки пластинчастого графіту, технічного вуглецю і технічного графіту.

Вплив ультразвукових коливань на властивості наповнених полімерних композицій досліджували на ультразвуковій установці при частоті коливань 22 кГц, амплітуді коливань 10 – 40 мкм і часі оброблення – до 5 хвилин. При дослідженні впливу високочастотного електромагнітного поля (ВЧЕМП) проводили оброблення змінним магнітним полем напруженістю 50 – 150 А/м при частоті 50 МГц і часі оброблення – до 6 хвилин. Уперше досліджено вплив йонно-плазмового оброблення (ЙПО) на електропровідність полімеркомпозиційних матеріалів при частоті імпульсної напруги 35 МГц і часі оброблення до 8 хв.

Електропровідні характеристики визначали за стандартною методикою.

Викладення основного матеріалу досліджень

При дослідженні значну увагу приділено вивченню впливу зовнішніх фізичних полів на електропровідність наповнених полімеркомпозитів. Відомо, що механічні, а особливо електропровідні властивості покриттів, значно залежать від технології отримання. Зокрема, необхідно, щоб наповнювач був рівномірно диспергований у всьому об'ємі. Для цього, після механічного змішування, його додатково обробляли ультразвуком (УЗ).

Встановлено, що УЗ оброблення полімерної композиції сприяє інтенсивному перемішуванню окремих компонентів і їхньому рівномірному розподілу в об'ємі. Досліджено вплив УЗ оброблення на електропровідні властивості наповнених епоксидних композицій при амплітуді коливань 15-20 мкм та частоті коливань магнітострикційного вібратора 22 кГц (рис.1). Встановлено, що максимальну електропровідність спостерігаємо в композиціях після УЗ оброблення протягом 3-4 хв. Збільшення його тривалості до 6 хв призводить до зниження електропровідності покриттів, що зумовлено частковим зшиванням композиції у процесі оброблення через значне підвищення температури, внаслідок чого зростає в'язкість систем і знижується змочуваність субстрату.

Розміщення наповнювача у вигляді ланцюжків, орієнтованих паралельно, є найефективнішим, оскільки тоді найбільша кількість частинок бере участь у проходженні струму. Цього можна досягнути при дії магнітного поля. Встановлено штучне створення орієнтованої ланцюжкової структури наповнювачів в електромагнітному полі [3].

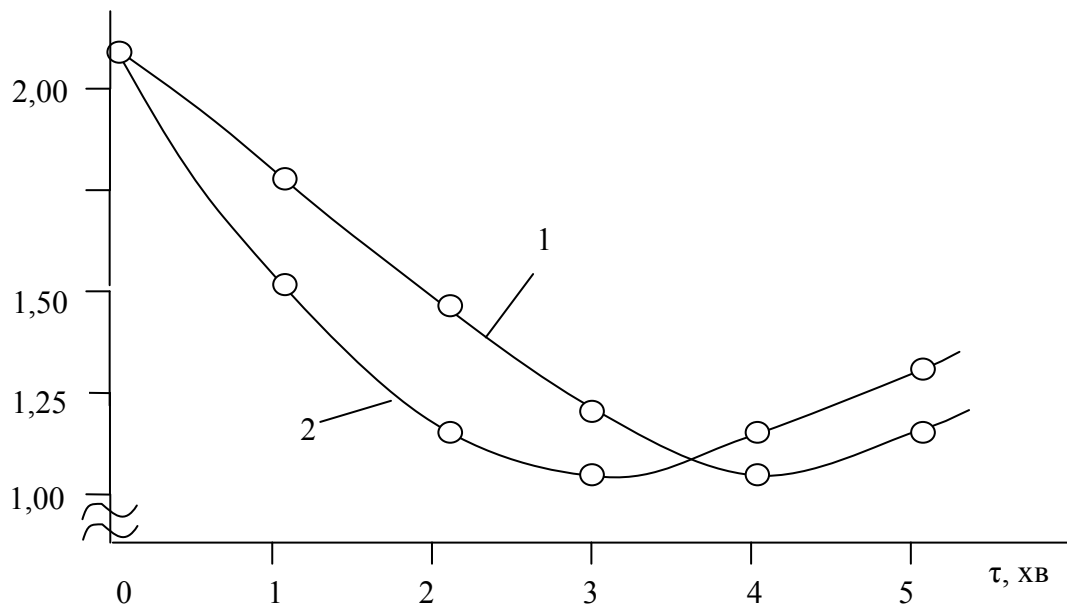
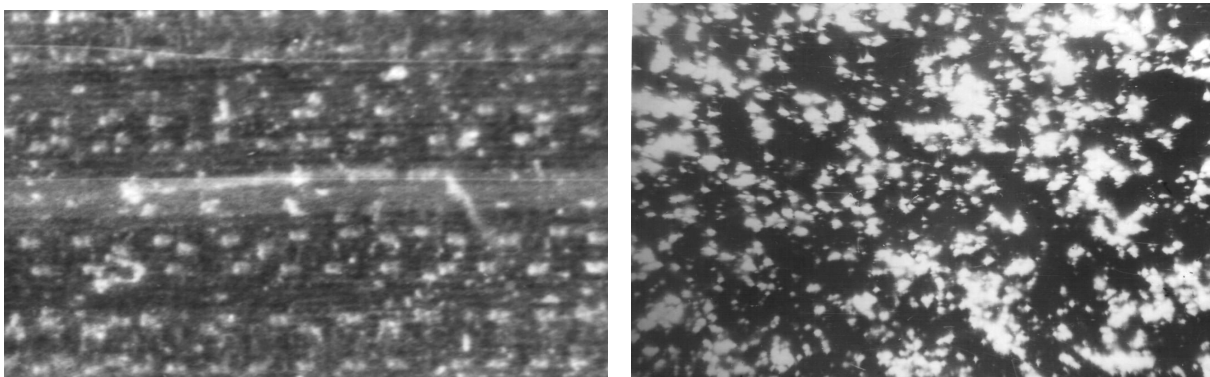


Рисунок 1 – Вплив тривалості УЗ оброблення на електропровідність полімеркомпозитів:
1 – амплітуда коливань 15 мкм; 2 – амплітуда коливань 20 мкм

При накладанні електромагнітного поля, у результаті взаємодії з магнітним полем частинки наповнювача, 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, унаслідок якої вони розміщуються ланцюжками. У результаті цього виникає орієнтована структура з високою електропровідністю (рис. 2). Найбільшого ефекту досягнемо при обробленні високочастотним електромагнітним полем (ВЧЕМП) напруженістю 100 А/м. Тоді кількість ланцюжків із частинок наповнювача на одиницю площі зростає і між частинками утворюються містки, що замикаються між собою, унаслідок цього зростає електропровідність.



1
2
Рисунок 2 – Розміщення наповнювача в полімерній композиції (×120):
1 – при обробленні ВЧЕМП; 2 – без оброблення

Для підвищення провідності епоксидних покриттів уперше запропоновано методику (рис. 3) йонно-плазмового (ЙП) оброблення полімерної композиції.

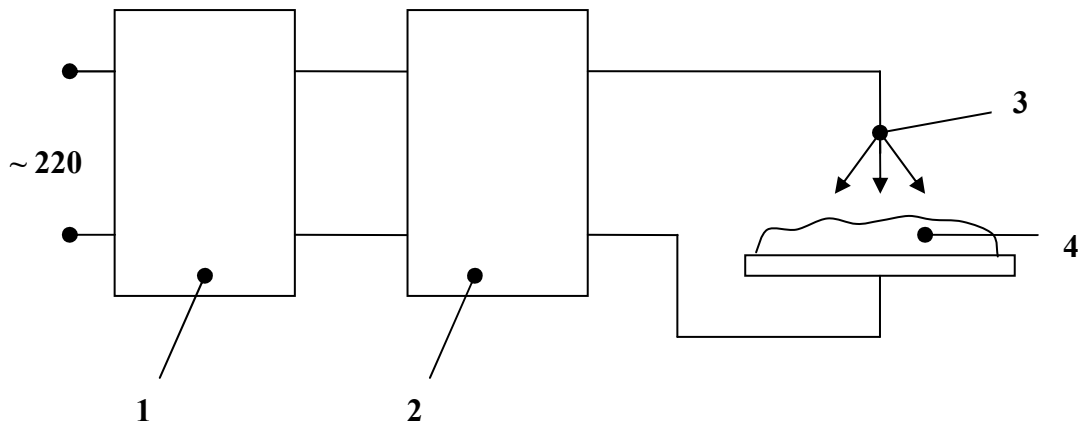


Рисунок 3 – Схема установки для йонно-плазмового оброблення:
1 – джерело живлення; 2 – генератор; 3 – високовольтний розрядник; 4 – композиція

У роботі досліджено вплив ЙП оброблення ($\nu = 35$ МГц , $E = 22,0$ кВ) на електропровідність композиційного покриття, що складається з 210 мас.ч. пластинчастого графіту, 40 мас.ч. технічного вуглецю, на 100 мас.ч. полімерної матриці. У результаті зафіксовано збільшення електропровідності в усіх випадках – унаслідок зменшення контактного опору між частинками, під дією імпульсів високої напруги в результаті так званого фрітингу – пробую оксидних та інших поверхневих плівок.

Також досліджено вплив тривалості ЙП оброблення на збільшення електропровідності. Дані, зображені на рис. 4, підтверджують, що найбільше знижується питомий опір у перші 5-15 секунд оброблення, а через 45-60 секунд стабілізується. Тому оптимальний час оброблення 1-1,5 хв.

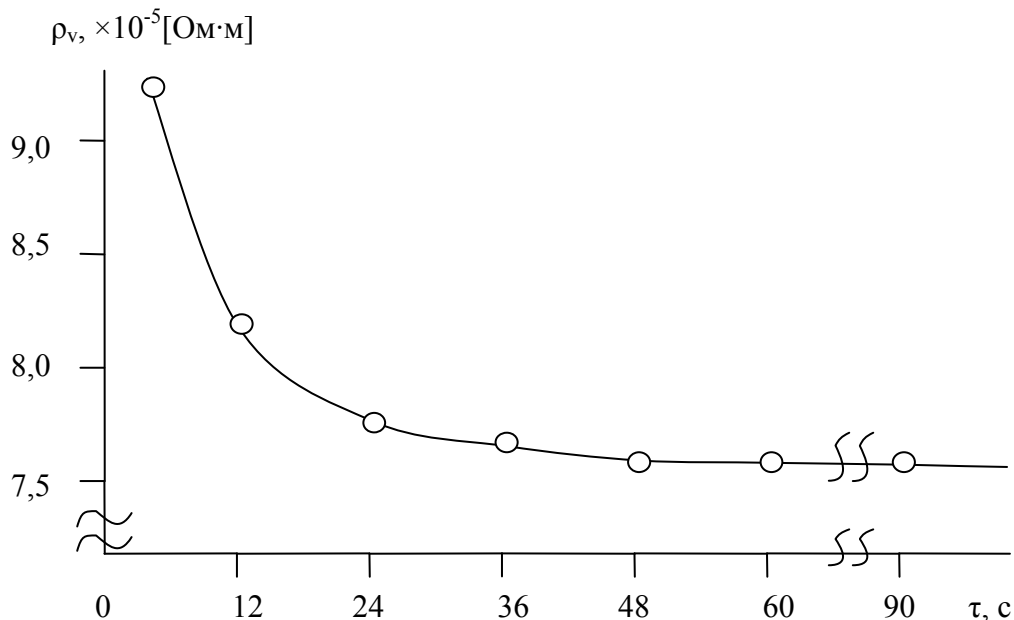


Рисунок 4 – Залежність питомого опору епоксидної композиції, яка містить 210 мас.ч. пластинчастого графіту і 40 мас.ч. технічного вуглецю від часу оброблення

При ЙП обробленні, на відміну від електропробую, що виникає під дією постійного струму, коли утворюється місток між частинками наповнювача, не спостерігали порушення мікроструктури матеріалу, що зумовлює поліпшення провідності всієї структури композиту. Встановлено, що величина напруженості при досягненні кожної частинки наповнювача дає початок пучку передпробійних розгалужених розрядних каналів, ступінь розвитку яких зменшується, коли вони

затухають. Канали провідності, що виходять від різних частинок, зв'язуються і переплітаються один з одним, утворюючи тривимірну сітчасту структуру. Вона ще розвиненіша і рівномірніша, коли заряди взаємодіють на всій поверхні одночасно. У випадку, коли розміри деталі великі, необхідно, щоб виконувалась умова, при якій час перебування ділянки покриття в області дії імпульсів високовольтного розрядника дорівнюватиме оптимальному часу оброблення полімеркомпозиційного матеріалу (1-1,5 хв.).

Цікаво було дослідити вплив режиму полімеризації на електропровідність покриття. Відомо [4], що електропровідність композиту в усіх випадках вища, якщо після нанесення покриття його технологічно не витримують на повітрі при температурі 293 К, а одразу поміщають у термокамеру. У цьому випадку отримали кращі результати електропровідності, але спостерігали утворення пор із високою ймовірністю утворення мікротріщин – унаслідок інтенсивного випаровування розчинника.

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

Таблиця. Вплив режимів тверднення епоксидної композиції на питомий опір

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

Висновки. У результаті проведених досліджень встановлено, що застосування ступінчастого режиму полімеризації дозволяє знизити питомий опір композиційного матеріалу з $1,4 \times 10^{-3}$ Ом·м до $2,2 \times 10^{-4}$ Ом·м, а дія зовнішніх фізичних полів (ультразвукового і височастотного електромагнітного) та йонно-плазмового оброблення – до $7,6 \times 10^{-5}$ Ом·м. Отримані експериментальні дані, зокрема висока електропровідність, забезпечують його використання як матеріалу для виготовлення термометрів опору та ґрунтовочного шару для нанесення електролітичного композиційного зносостійкого покриття.

Література

1. Norman R.H. Conductive Rubber and Plastics / Norman R.H. – Amsterdam: Elsevier, 1970. – 277 p.
2. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфильд. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
3. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
4. Промышленные полимерные композиционные материалы / [под ред. П.Г. Бабаевского] ; пер. с англ. – М.: Химия, 1980. – 472 с.

Одержано 17.08.2009 р.