

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО ПОЛІМЕРКОМПОЗИЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

(Представлено д.т.н., проф. Букетовим А.В.)

У роботі проаналізовано вплив природи наповнювачів на електропровідність полімеркомпозиційних покриттів. Розглянуто можливість використання ЕОМ для математичного планування та оптимізації складу композиційних матеріалів. Наведено результати досліджень оптимального складу електропровідної полімерної композиції.

Постановка задачі в загальному вигляді та її актуальність. Більшість полімерів є електричними ізоляторами з питомим опором від 10^{11} до 10^{14} Ом·м, але із них можна виготовити електропровідні композиції шляхом введення дисперсних наповнювачів, в тому числі технічного вуглецю, графіту, вуглеграфітових волокон, металів. При використанні вуглецевих наповнювачів можна одержати матеріали з питомим опором близько 10^{-4} Ом·м, а при використанні металевих наповнювачів – близько 10^{-6} Ом·м. Із одного і того ж матеріалу можна виготовити вироби з великим і малим опором. Для виробів, які використовуються для стікання електричного заряду, верхня границя опору складає $10^6 - 10^8$ Ом·м, тоді як для інших виробів, де висока електропровідність недопустима, нижня границя опору складає $10^4 - 10^5$ Ом·м. Для оптимізації електропровідних властивостей полімеркомпозиційних матеріалів та покриттів на їх основі необхідно використати цифрове ЕОМ, що дозволить отримати кількісні та якісні показники електропровідності композицій.

Аналіз існуючих рішень. Першими електропровідними полімерними матеріалами були наповнені графітом композиції на основі фенолформальдегідних смол, які використовувалися для виготовлення резисторів. Потім з'явилися наповнені технічним вуглецем електропровідні еластичні матеріали, спочатку на основі натурального, а потім – синтетичного каучуків. Однією з перших робіт, присвячених виготовленню і властивостям електропровідних гум, є стаття Балджіна [1], яка стала класичною. Потім з'явилася велика кількість публікацій з електропровідних гум, які були зібрані в книгах Нормана [2, 3] і Гуля [4]. Застосування електропровідних полімеркомпозиційних матеріалів в машинобудуванні потребує проведення додаткових досліджень з використанням ЕОМ, що дозволяє раціонально підійти до процесу оптимізації складу розроблюваної композиції.

Метою проведених досліджень є оптимізація складу електропровідного полімеркомпозиційного покриття з використанням ЕОМ.

Викладення основного матеріалу досліджень. В машинобудуванні велике значення мають електропровідні композиції, які забезпечують надійність та довговічність технологічного устаткування.

У зв'язку з цим необхідно використати математичне планування для оптимізації складу композиційних матеріалів електротехнічного призначення з використанням ЕОМ, оскільки механізм електропровідності залежить від типу електропровідного наповнювача, його концентрації, наявності оксидних та інших плівок на поверхні частинок, способу і ступеня диспергування наповнювача в полімері та температури і деяких інших факторів.

Як плівкоутворюючі в електропровідних покриттях використовують епоксидні, фенолформальдегідні та інші смоли.

Одним із напрямків збільшення електропровідності полімеркомпозиційних покриттів є армування полімеру дисперсними наповнювачами. 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 [5]. Істотна відмінність наповнених композицій від полімерної матриці зумовлена гетерогенністю системи, в якій фізичні параметри компонентів різко відрізняються.

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. Завдяки тиксотропним властивостям, матеріали, які містять частинки пластинчастої форми, знижується сидементація частинок в покритті, що забезпечує збільшення поверхневої провідності.

Як наповнювачі для дослідження процесу формування полімеркомпозиційних захисних покриттів гетерогенної структури використовувались порошки пластинчастого графіту, технічного вуглецю і технічного графіту та вуглетканину графітизовану подрібнену [6].

Вуглецеві наповнювачі відрізняються один від одного розміром і формою частинок та їх агрегатів, хімічним складом поверхні і багатьма іншими показниками. Вплив цих показників на електропровідність композиції досліджено в нашій роботі.

Основу частинок технічного вуглецю складає речовина графітового типу. Графіт є однією з простих форм вуглецю, має кристалічну структуру, в якій атоми розташовуються гексагонально, утворюючи паралельні шари. Відстань між шарами складає 0,335 нм., а між атомами в гексагональних кільцях – 0,142 нм. Монокристал графіту в напрямку шарів володіє позитивним температурним коефіцієнтом опору, характерним для провідності металів, і питомим опором близько $4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м. В напрямку, перпендикулярному шарам, температурний коефіцієнт опору є негативним, як у напівпровідників. А значення питомого опору приблизно в 250 разів вище [7].

Відомо [8, 9], що в'язуче в полімеркомпозиційних матеріалах повинне мати, поряд з когезійною міцністю і термостабільністю, високі технологічні характеристики, визначальними для яких є в'язкість, степінь змочування зерен наповнювачів в'язучим, електропровідність. З метою вибору базового наповнювача для електропровідного композиту проводили пошук оптимальної кількості наповнювача шляхом дослідження електропровідності згідно з розробленою методикою. Електропровідність зразків змінювалась в залежності від процентного співвідношення між наповнювачами і в'язучим (рис. 1)

В результаті досліджень при виборі необхідної кількості в'язучого встановлено, що зона оптимуму знаходиться в межах 190–220 мас. ч. наповнювача на 100 мас. ч. полімерної матриці.

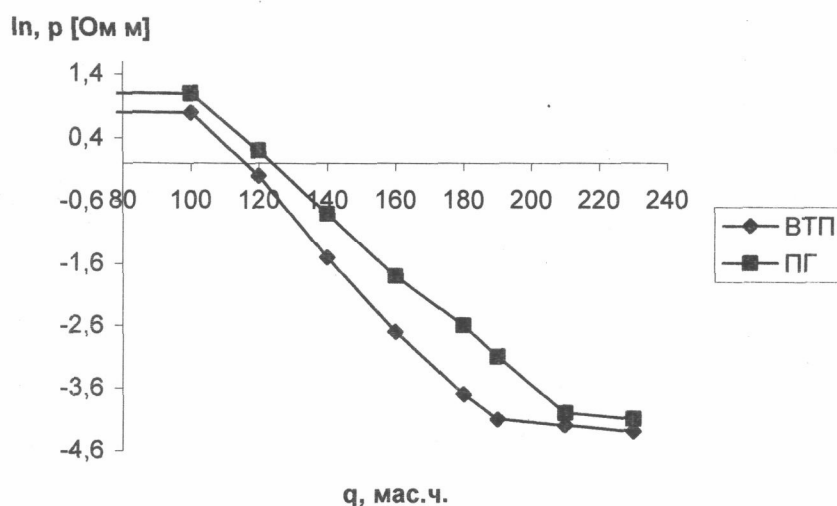


Рис. 1. Залежність електропровідності композиції від кількості основного наповнювача:

ПГ – пластинчастий графіт; ВТП – вуглетканина подрібнена

Максимальну електропровідність отримано для композиції вуглетканини подрібненої 210 мас. ч. – епоксидне в'язуче 100 мас. ч. Значно більша електропровідність композиції на основі вуглетканини подрібненої, по відношенню до інших композицій пов'язана з більшою розвиненістю поверхні частинок і електропровідністю наповнювача. Але враховуючи погану технологічність нанесення електропровідного покриття на основі вуглетканини подрібненої, було вирішено в якості основного наповнювача використовувати пластинчастий графіт, питомий опір якого не набагато більший, при співвідношенні наповнювач 200 мас. ч. – епоксидне в'язуче 100 мас. ч.

Великий інтерес являло провести аналіз впливу структурних параметрів технічного вуглецю і графіту на електропровідність композиції [10]. Як бачимо з рис. 2, при вмісті пластинчастого графіту 210 мас. ч. досягається такий же рівень питомого опору, як при 260 мас.ч. технічного вуглецю, і при 290 мас. ч. технічного графіту.

Дані таблиці [11] свідчать, що пластинчастий графіт має найбільшу питому адсорбційну (загальну) поверхню в порівнянні з іншими вуглецевими наповнювачами. Причиною цього є висока пористість первинних агрегатів, аж до наявності в них порожнин, в які проникає азот і дибутилфталат, але не проникають великі молекули в'язучого. Низька щільність забезпечує (при однаковому наповненні) значно більшу об'ємну концентрацію пластинчастого графіту. Технічний вуглець має меншу пористість, а технічний графіт має мінімальну їх кількість. Пориста структура пластинчастого графіту значно міцніша інших. Причина більшої електропровідності пористих наповнювачів полягає в їх меншій

взаємодії з полімером у зв'язку з тим, що значна доля активних центрів знаходиться на поверхні мікропор, недоступній для макромолекул полімеру. Крім того, фотографії свідчать, що найбільш розвинену структуру мають частинки пластинчастого графіту, що забезпечують кращі, не тільки електропровідні, але й механічні і теплофізичні властивості матеріалів на його основі.

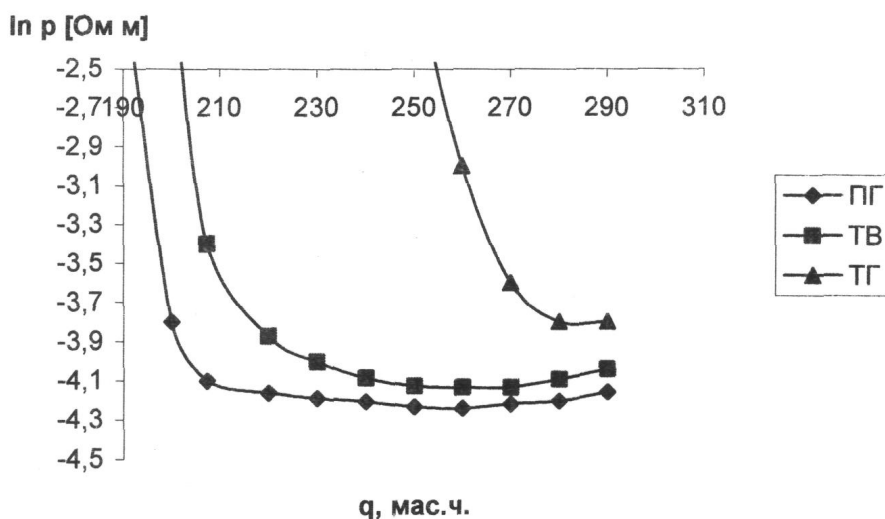


Рис. 2. Залежність питомого опору композиції від кількості вуглецевих наповнювачів різних структурних параметрів: ПГ – пластинчастий графіт; ТВ – технічний вуглець; ТГ – технічний графіт

Для запобігання осіданню основного наповнювача вводили як мілкодисперсний наповнювач порошки технічного графіту, технічного вуглецю, міді, бронзи, алюмінію. В процесі досліджень встановлено їх вплив на електропровідність і те, що оптимум знаходиться близько 30–40 мас. ч. (рис. 3), це пояснюється тим, що при даній концентрації кількість контактів між основним і дрібнодисперсним наповнювачами досягає свого максимуму і збільшення дрібнодисперсного наповнювача не призводить до значного покращення електропровідності.

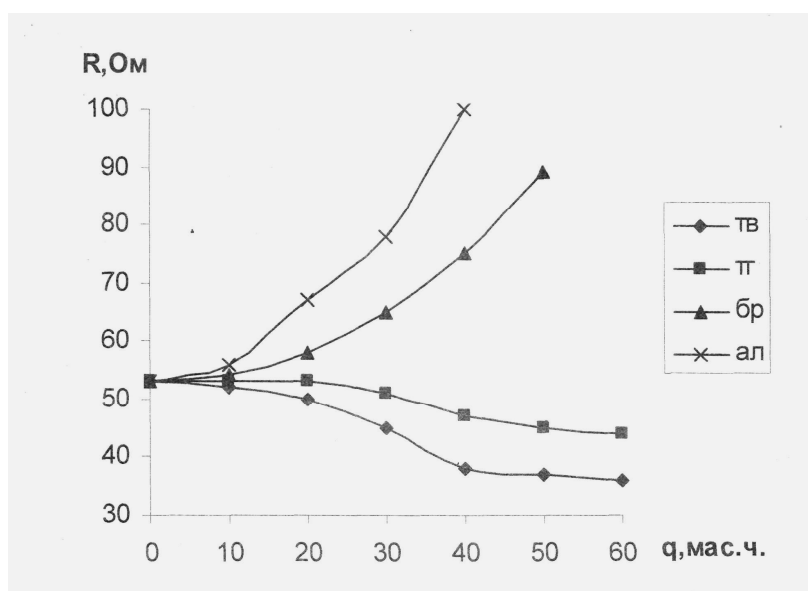


Рис. 3. Залежність електропровідності композиції, наповненої пластинчастим графітом, (200 мас.ч.) від природи і кількості дрібнодисперсного наповнювача: ТВ – технічний вуглець; ТГ – технічний графіт; Бр – бронза; Ал – алюміній

При математичному плануванні експерименту та обробці використано ЕОМ. З метою встановлення оптимальних властивостей композицій на основі амінного твердника використаний метод математичного планування експерименту із врахуванням наступних факторів:

x_1 – вміст твердника ПЕПА, мас. ч.;

x_2 – вміст аліфатичної смоли ДЕГ-1, мас. ч.;

x_3 – вміст пластинчастого графіту, мас. ч.;

x_4 – вміст технічного вуглецю, мас. ч.

Інтервали варіювання факторів та їх значення на основному верхньому і нижньому рівнях вказані в табл. 1.

Параметром оптимізації вибрано питомий опір (ρ , Ом · м).

У відповідності до плану експерименту формували трьома рандомізованими серіями по 8 складів досліджуваних композицій, порядок реалізації яких складений за допомогою таблиць випадкових чисел [12].

Таблиця 1

Фактори та вибрані рівні експерименту

Фактори	Вміст ПЕПА, мас. ч.	Вміст ДЕГ-1, мас. ч.	Пластинчастий графіт, мас. ч.	Технічний вуглець, мас. ч.
Код	x_1	x_2	x_3	x_4
Основний рівень, (x_{i0})	10	17	220	40
Інтервали варіювання, (Δx_{i0})	20	3	15	5
Нижній рівень (-1)	8	14	205	35
Верхній рівень (+1)	12	20	235	45

В результаті використання ЕОМ отримано рівняння регресії:

$$\bar{y} = 186,88 - 5,63x_1 + 39,38x_3 + 14,38x_1x_2 + 16,88x_1x_3 + 46,88x_1x_4,$$

яке повністю описує достовірність складу розробленої композиції. Найбільш значимим коефіцієнтом є кількість пластинчастого графіту, оскільки коефіцієнт при x_3 найбільший за абсолютною величиною. Із збільшенням кількості пластинчастого графіту електропровідність збільшується і за границею досліджуваної області, але не значно, однак погіршуються фізико-механічні властивості полімерної матриці. У зв'язку з цим кількість пластинчастого графіту доцільно залишити на рівні 210 мас. ч., іншим значимим фактором є кількість твердника ПЕПА x_1 , яке оптимально залишити на верхньому рівні, а кількість пластифікатора x_2 і технічного вуглецю x_4 , їх доцільно залишити на основному рівні.

Висновки. На основі проведених досліджень розроблена електропровідна полімерна композиція, яка здатна використовуватись як ґрунтовочне покриття для нанесення електролітичного композиційного зносостійкого покриття.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Bulgin D.* – Trans. IRE, 1945, v. 21, N 3. — P. 188–218.
2. *Norman R.H.* Conductive Rubber, its Production, application and test methods. — London, Maclaren House, 1957. — 99 p.
3. *Norman R.H.* Conductive Rubber and Plastics. — Amsterdam, Elsevier, 1970. — 277 p.
4. *Гуль В.Е. Царский Л.Н. и др.* Электропроводящие полимерные материалы. — М.: Химия, 1968. — 248 с.
5. *Симонов-Емельянов И.Д., Чеботарь А.М.* Отверждение в присутствии наполнителей // Пласт. массы. — 1976. — № 11. — С. 41–43.
6. *Сухарева Л.А.* Долговечность полимерных покрытий. — М.: Химия, 1984. — 386 с.

7. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. — 240 с.
8. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. – К.: Наукова думка, 1983. — 144 с.
9. Мокиенко Р.Л. и др. Исследование влияния растворителей на некоторые свойства связующего на основе эпоксидного олигомера // Композиционные полимерные материалы. — 1982. — Вып. 14. — С. 44–47.
10. Суровикин В.Ф., Будин А.Н., Никитин Ю.Н. Производство и применение высокоструктурных типов технического углерода. Тематический обзор. — М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1977. — 60 с.
11. Требоганова В.М. Применение техуглерода в промышленности РТИ. Тематический обзор. — М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1979.
12. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Ивановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — М.: Наука, 1976. — 275 с.

ГАРМАТЮК Ростислав Тарасович – інженер кафедри машинознавства і комп'ютерної інженерії Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка.

Наукові інтереси:

- полімерні композиційні матеріали;
- електропровідність полімер-композитів.

Тел. (0352) 53-24-09

Подано 08.12.2008

Гарматюк Р.Т. Оптимізація складу електропровідного полімеркомпозиційного покриття.
Гарматюк Р.Т. Оптимизация состава электропроводящего полимеркомпозиционного покрытия.
Garmatiuk R.T. Optimization of structure electroconductive polymeric compositions coatings.

УДК 678.01:573.311

Оптимизация состава электропроводящего полимеркомпозиционного покрытия / Р.Т. Гарматюк

В работе проанализировано влияние природы наполнителей на электропроводимость полимеркомпозиционных покрытий. Рассмотрена возможность использования ЭВМ для математического планирования и оптимизации состава композиционных материалов. Наведены результаты исследований оптимального состава электропроводящей полимерной композиции.

УДК 678.01:573.311

Optimization of structure electroconductive polymeric compositions coatings/ R.T. Garmatiuk

In work analyzed influence of the nature fillers on electroconductive polymeric compositions coatings. Considered the opportunity of use computer for mathematical planning and optimization of structure composite materials. Results of researches optimum structure on electroconductive polymeric composition are induced.