

УДК 667.64:678.026

П.Д. Стухляк, О.І. Редько, Р.Г. Редько
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛІДИСПЕРСНОГО ДВОКОМПОНЕНТНОГО
НАПОВНЮВАЧА НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ЕПОКСИДНІЙ ОСНОВІ

Досліджено вплив полідисперсного двокомпонентного наповнювача на діелектричні властивості композитних матеріалів на епоксидній основі. Встановлено динаміку зміни питомого електроопору епоксикомпозитів при підвищенні температури. На основі результатів дослідження оптимізовано склад інгредієнтів для формування захисних покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: полідисперсний двокомпонентний наповнювач, діелектричні властивості, питомий електроопір, епоксидні композитні покриття.

Табл. 3. Рис. 1. Літ. 7.

П.Д. Стухляк, О.И. Редько, Р.Г. Редько
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОГО ДВУХКОМПОНЕНТНОГО
НАПОЛНИТЕЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ЭПОКСИДНОЙ ОСНОВЕ

Исследовано влияние полидисперсного двухкомпонентного наполнителя на диэлектрические свойства композитных материалов на эпоксидной основе. Установлено динамику изменения удельного электросопротивления эпоксикомпозитов при повышении температуры. На основе результатов исследования оптимизирован состав ингредиентов для формирования защитных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: полидисперсный двухкомпонентный наполнитель, диэлектрические свойства, удельное электросопротивление, эпоксидные композитные покрытия.

P. Stuhlyak, O. Redko, R. Redko
RESEARCH OF INFLUENCE OF POLYDISPERSE TWO- COMPONENT FILLER ON
THE DIELECTRIC PROPERTIES OF MATERIALS COMPOSITE ON EPOXY

Investigated the influence polydisperse two-component filler on the dielectric properties of composite materials based on epoxy. The dynamics of changes of the electrical resistivity epoksikompozitov with increasing temperature. Based on the results of studies to optimize the composition of ingredients for forming protective coatings with improved performance characteristics.

Keywords: polydisperse two-component filler, dielectric properties, the electrical resistivity, epoxy composite coating.

Широке застосування епоксидних композитних покриттів зумовлено їх доступністю і невисокою вартістю інгредієнтів та технологічністю при нанесенні на довговимірні поверхні складного профілю [1].

Різна швидкість перебігу фізико-хімічних процесів при формуванні КМ супроводжується виникненням залишкових напружень, які, у більшості випадків, корелюють з адгезійною, когезійною міцністю гетерогенних систем, і, як наслідок, з їх діелектричними властивостями. Одним зі способів поліпшення діелектричних властивостей епоксикомпозитних покриттів є регулювання структуроутворення на межі поділу фаз введенням дисперсних наповнювачів різної хімічної і магнітної природи [2-4].

Водночас для отримання покриттів з високими показниками діелектричних властивостей слід враховувати дисперсність і вміст введених у зв'язувач часток. Тому актуальним завданням сучасного матеріалознавства композитних матеріалів на сьогодні є дослідження впливу вмісту і природи дисперсного наповнювача на механізм структуроутворення композитів та визначення оптимального вмісту полідисперсного двокомпонентного наповнювача, введення якого у зв'язувач забезпечує суттєве підвищення діелектричних властивостей захисних покриттів.

Мета дослідження – дослідити вплив фізичної природи і вмісту полідисперсного двокомпонентного наповнювача на діелектричні властивості епоксикомпозитних покриттів.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктом дослідження вибрано епоксидний олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Для зшивання композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78). Як пластифікатор використано дибутилфталат (ГОСТ 2102-72).

Зв'язувач формували при такому вмісті інгредієнтів, мас.ч.: епоксидний олігомер ЕД-20 – 100, пластифікатор дибутилфталат – 8, твердник ПЕПА – 8. З метою з'ясування впливу фізичної природи і топології поверхні наповнювачів на властивості КМ використано грубодисперсні

(63мкм) і дрібнодисперсні (10...20мкм) частки. Як грубодисперсні наповнювачі застосовували зольні мікросфери (ЗМ) (ТУ 5712-010-80338612-2008), частки коричневого шламу (КШ) і карбіду кремнію. Як дрібнодисперсні наповнювачі використовували частки вспученого вермикуліта (ВВ), газової сажі (ГС) і оксиду хрому зеленого (ГОСТ 2912-79).

Зольні мікросфери є мінеральними відходами, що містяться у золі при спалюванні вугілля на електростанціях. Перевагою їх використання є низька густина, невеликі розміри, сферична форма, висока температура плавлення. Хімічний склад ЗМ, %: SiO_2 – 55,0...59,0, Al_2O_3 – 27,0...31,0, Fe_2O_3 – 4,6...5,5, K_2O – 3,2...3,7, CaO – 1,1...1,8, MgO – 1,3...1,7, TiO_2 – 0,1...1,1, SO_2SO_3 – 0,05...1,00, $\text{Cl} < 0,1$.

Коричневий шлам як доступний і активний наповнювач вводили для здешевлення КМ та активації взаємодії на межі фаз. КШ складається з суміші оксидів (мас.ч.): оксид заліза – 46...48, оксид алюмінію – 7...9, оксид кремнію – 12...14, оксид кальцію – 18...21, оксид магнію – 1...2, оксид титану – 4...7, оксид ванадію – 1,5...2,5, оксид олова – 0,9...1,6, оксид барію – 0,7...1,0, інші оксиди – до 100.

Спінений вермикуліт є пористим матеріалом у вигляді лускатих часток, який отримують відпалом вермикулітового кноцентрата – гідрослюди, що містить між елементарними шарами зв'язану воду. Хімічний склад вспученого вермикуліту, %: SiO_2 – 33...36, Fe_2O_3 – 5...17, FeO – 0,2, Al_2O_3 – 6...18, MgO – 14...25, CaO – 1,2...2,0, K_2O – 3...5, Mn – 0,06, Na_2O – 0,5, TiO_2 – 0,4, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ – 6,8...7,0.

Покриття формували за такою технологією: дозування компонентів, суміщення пластифікатора та епоксидної смоли ЕД-20, термооброблення суміші протягом часу $\tau=4,0\pm 0,1$ год при температурі $T=393\pm 2\text{K}$, суміщення часток і зв'язувача, введення твердника ПЕПА, затвердження композиції за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2-х год при температурі $T=293\pm 2\text{K}$, нагрівання зі швидкістю 3град/хв до температури $T=393\pm 2\text{K}$, витримка протягом часу $\tau=2,0\pm 0,05$ год, охолодження до температури $T=293\pm 2\text{K}$. Далі зразки витримували протягом часу $\tau=60$ год на повітрі при температурі $T=293\pm 2\text{K}$ з наступним проведенням випробувань.

Зміну питомого електроопору композитів при збільшенні температури визначали за допомогою моста змінного струму Е7-14 при частоті 1 кГц за стандартною методикою згідно з ГОСТ 6433.4-71. Зразки для дослідження формували за розмірами: діаметр – $D=30\pm 0,5$ мм., висота – $h=5\pm 0,05$ мм. Розкид значень за товщиною зразків не перевищував 8%.

Результати та їх обговорення. Відомо, що для підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування доцільно використовувати двошарові захисні покриття, де шар, сформований на металевій основі, забезпечує адгезійну міцність покриття, а поверхневий шар призначений для збільшення ресурсу експлуатації деталей машин і механізмів [4, 5].

Слід зазначити, що поверхневий шар має відзначатися у комплексі поліпшеними властивостями: когезійною міцністю, діелектричними властивостями, хімічною стійкістю і незначними залишковими напруженнями. У зв'язку з цим, при формуванні поверхневого шару для захисних покриттів з поліпшеними антикорозійними властивостями на початковому етапі досліджували вплив природи полідисперсного двокомпонентного наповнювача на електроопір зразків при підвищенні температури.

Використання методу дослідження динаміки діелектричних властивостей КМ при підвищенні температури дозволить оцінити їхню когезійну міцність, яка визначає експлуатаційні, а, отже, і антикорозійні, характеристики захисних покриттів.

Виходячи з результатів попередніх досліджень фізико-механічних властивостей КМ і математичного планування експерименту досліджували такі варіанти поверхневого шару покриттів:

Покриття 1 – пластифікована епоксидна матриця (контрольний зразок);

Покриття 2 – КМ, що містить основний наповнювач ЗМ (20мас.ч.) і додатковий ВВ (5мас.ч.);

Покриття 3 – КМ, що містить основний наповнювач ЗМ (30мас.ч.) і додатковий ВВ (20мас.ч.);

Покриття 4 – КМ, що містить основний наповнювач КШ (50мас.ч.) і додатковий Cr_2O_3 (50мас.ч.);

Покриття 5 – КМ, що містить основний наповнювач SiC (60мас.ч.) і додатковий ВВ (20мас.ч.);

Покриття 6 – КМ, що містить основний наповнювач SiC (80мас.ч.) і додатковий Cr₂O₃ (40мас.ч.).

Експериментально встановлено, що питомий електроопір КМ суттєво залежить від природи наповнювача, когезійної міцності покриттів та температури навколишнього середовища (рис. 1). Показано, що початковий питомий електроопір пластифікованої епоксидної матриці (при T=293K) становить $\rho=44,1\text{Ом}\cdot\text{м}$. При збільшенні температури електроопір зменшується і при T=353K ($R<30\text{Ом}\cdot\text{м}$) зразок втрачає діелектричні властивості (табл. 1).

Отримані результати корелюють з результатами випробування теплофізичних і фізико-механічних властивостей епоксидної матриці [6]. Зокрема показано, що зразки, сформовані на основі пластифікованої дибутилфталатом епоксидної матриці, характеризуються невисокими показниками теплостійкості і значним термічним коефіцієнтом лінійного розширення, що свідчить про підвищений вміст золь-фракції у матеріалі.

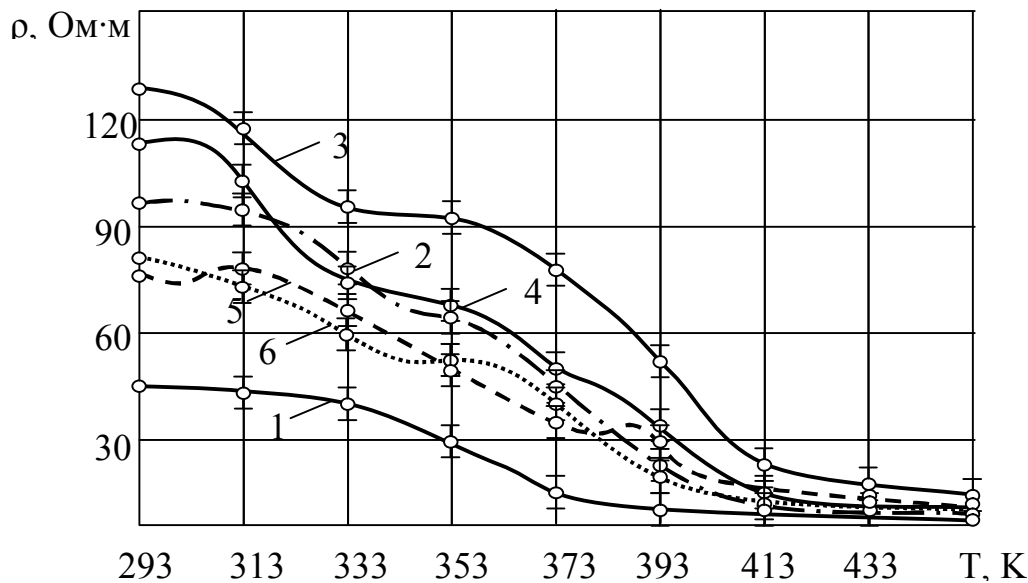


Рис. 1. Вплив природи двокомпонентного полідисперсного наповнювача і температури на питомий електроопір композитів на основі пластифікованої епоксидної матриці (мас.ч. на 100мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20 і 8мас.ч. дибутилфталату): 1 – матриця; 2 – 3М (20) + ВВ (5); 3 – 3М (30) + ВВ (20); 4 – КШ (50) + Cr₂O₃ (50); 5 – SiC (60) + ВВ (20); 6 – SiC (80) + Cr₂O₃ (40)

Надалі досліджували електроопір КМ, що містить двокомпонентний полідисперсний наповнювач різної фізичної природи. Встановлено (рис. 1, табл. 1), що введення наповнювача у епоксидний зв'язувач забезпечує поліпшення діелектричних властивостей композитів порівняно з матрицею. Доведено, що введення у зв'язувач як основного наповнювача часток карбиду кремнію і додаткового наповнювача ВВ (покриття 5) та Cr₂O₃ (покриття 6) забезпечує формування матеріалів з початковим питомим електроопором, який становить $\rho=76,2\text{Ом}\cdot\text{м}$ і $\rho=79,6\text{Ом}\cdot\text{м}$ відповідно. При підвищенні температури до T=313-333K опір таких КМ зменшується несуттєво і набуває значень $\rho=60\dots74\text{Ом}\cdot\text{м}$. Встановлено, що покриття 5 і 6 втрачають діелектричні властивості ($R<30\text{Ом}\cdot\text{м}$) при температурах T=378...393K (табл. 1).

Поліпшення діелектричних властивостей композитів порівняно з вихідною матрицею можна пояснити впливом поверхні часток на активацію фізико-хімічних процесів при структуроутворенні матеріалів. Відомо, що при зшиванні епоксидних КМ навколо часток у зв'язувачі формуються зовнішні поверхневі шари (ЗПШ) з поліпшеними властивостями [4-6]. Об'єм таких шарів залежить від активності наповнювача і топології його поверхні.

Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено взаємодію макромолекул епоксидного олігомера з ОН-групами на поверхні дисперсних часток ВВ і Cr₂O₃, що свідчить про формування ЗПШ у матриці. В результаті формуються КМ з покращеними, стосовно матриці, діелектричними, а, отже, і когезійними властивостями.

Таблиця 1. Діелектричні властивості матеріалів при частоті 1 кГц

Матеріал	Наповнювачі		Початковий питомий електроопір при 293 К, ρ , Ом·м	Температура, при якій зразок втрачає діелектричні властивості ($R < 300 \text{ Ом} \cdot \text{м}$), К
	Тип наповнювача	Вміст наповнювача, q , мас.ч.		
Покриття 1	-	-	44,1	353
Покриття 2	ЗМ	20	98,3	387
	ВВ	5		
Покриття 3	ЗМ	30	128,6	407
	ВВ	20		
Покриття 4	КШ	50	114,4	396
	Cr ₂ O ₃	50		
Покриття 5	SiC	60	76,2	393
	ВВ	20		
Покриття 6	SiC	80	79,6	378
	Cr ₂ O ₃	40		

Додатково показано, що введення як основного наповнювача часток КШ і додаткового Cr₂O₃ (покриття 4) приводить до суттєвого підвищення когезійної міцності КМ, підтвердженням чого слугують показники початкового питомого електроопору КМ ($\rho=114,4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$) і температура втрати діелектричних властивостей $T=396 \text{ К}$ (рис. 1, табл. 1). Як було показано вище, поліпшення властивостей таких КМ зумовлено покращенням міжфазової взаємодії при формуванні композитів, внаслідок чого утворюються ЗПШ значного об'єму. При цьому збільшується вміст гель-фракції у покритті, що поліпшує його когезійні властивості.

Крім того встановлено, що найкращими діелектричними властивостями характеризується покриття 3 (рис. 1). Встановлено, що введення у зв'язувач як основного наповнювача часток ЗМ (30мас.ч.) і додаткового ВВ (20мас.ч.) забезпечує утворення КМ з початковим значенням питомого електроопору $\rho=128,6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (табл. 1).

Підвищення температури до $T=333...353 \text{ К}$ забезпечує несуттєве зменшення діелектричних характеристик КМ, при цьому електроопір набуває значень $\rho=93...97 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Надалі зростання температури призводить до різкого зменшення показників електроопору КМ, наповнених ЗМ і ВВ, які втрачають діелектричні властивості при температурі $T=407 \text{ К}$.

Отже, на основі порівняльного аналізу діелектричних властивостей (динаміки питомого електроопору при підвищенні температури) можна стверджувати, що серед усіх досліджуваних матеріалів найкращу когезійну міцність мають покриття, наповнені частками ЗМ (30мас.ч.) і ВВ (20мас.ч.). Зазначимо, що отримані результати дослідження динаміки електроопору КМ при зростанні температури добре узгоджуються з експериментальними випробуваннями адгезійно-когезійних властивостей епоксикомпозитів з двокомпонентним полідисперсним наповнювачем.

На наступному етапі методом імпедансної спектроскопії досліджували корозійну тривкість системи "вуглецева сталь (Ст.3) – захисне покриття" у агресивному середовищі 3%-ному розчині хлориду натрію (табл. 2, табл. 3). Експериментально встановлено, що на початку випробувань опір покриттів знаходиться у межах $3,8...5,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при частоті струму 1 кГц (табл. 2). Витримка зразків у агресивному середовищі протягом 20...40 діб показала значне зменшення опору захисних покриттів, при цьому різниця складає 6...22%. При збільшенні тривалості витримки покриттів у агресивному середовищі (60...140 діб) встановлюється рівноважний процес проникнення електроліту до поверхні металу, при цьому опір майже не змінюється. Це можна пояснити відсутністю дифузії агресивного середовища внаслідок незначного набухання захисних покриттів. При цьому підвищені когезійні характеристики досліджуваних покриттів водночас сприяють зменшенню проникності середовища до металевої основи. Крім того, релаксація залишкових напружень у захисних покриттях у процесі їхньої експлуатації та висока їх адгезійна і когезійна міцність дозволяє не тільки зберегти, але й поліпшити захисні властивості.

З метою підтвердження достовірності отриманих результатів додатково проводили аналіз електричної ємності захисних покриттів. Експериментально встановлено, що під час витримки у корозійному середовищі електрична ємність покриттів зростає, що пов'язано зі зміною

діелектричної проникності матеріалу матриці у результаті сорбції (табл. 3). Після досягнення середовищем сталюї поверхні ємність покриття скачкоподібно зростає, внаслідок появи електрохімічної складової [7]. Показано, що під час витримки зразків протягом 100...120 діб ємність покриттів досягає максимальних значень і при збільшенні тривалості досліджень змінюється несуттєво. Для покриття 3, що містить дисперсні частки ЗМ (30мас.ч.) і СВ (20мас.ч.), зростання ємності значно сповільнене порівняно з іншими покриттями, і лише після 120...140 діб ємність досягає значень $C=110...118\text{пФ/см}^2$, характерних для початку руйнування покриттів.

Таблиця 2. Часова зміна питомого опору захисних покриттів при частоті 1 кГц у 3%-ному розчині хлориду натрію

Тип покриття	Часова зміна питомого опору, ρ , Ом·см ²							
	τ , доби							
	0	20	40	60	80	100	120	140
Покриття 1	3,8	3,2	3,0	2,8	2,8	2,7	2,7	2,6
Покриття 2	5,2	4,7	4,5	4,2	4,3	4,0	3,9	3,6
Покриття 3	5,8	5,6	5,5	5,2	5,3	5,3	5,2	5,1
Покриття 4	5,4	5,0	4,8	4,7	4,4	4,3	4,4	4,3
Покриття 5	4,2	3,8	3,4	3,3	3,0	3,1	2,9	2,6
Покриття 6	4,6	4,0	4,1	3,8	3,6	3,4	3,0	3,1

На основі експериментальних результатів випробувань динаміки питомого електроопору при збільшенні температури і корозійної тривкості захисних покриттів встановлено оптимальний вміст полідисперсного двокомпонентного наповнювача. Введення у пластифікований епоксидний зв'язувач вказаних вище наповнювачів дозволяє значно підвищити експлуатаційні характеристики технологічного устаткування у різних галузях промисловості. Аналіз отриманих результатів дозволяє стверджувати про вплив міжфазової фізико-хімічної взаємодії на корозійну тривкість захисних покриттів, яку можна регулювати науково-обґрунтованим введенням полідисперсного двокомпонентного наповнювача при оптимальному вмісті та співвідношенні.

Доведено, що при створенні антикорозійних двошарових покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками поверхневий шар деталі слід формувати на основі пластифікованої дибутилфталатом епоксидної матриці, котра містить як основний наповнювач (63мкм) частки зольних мікросфер (30мас.ч.) і як додатковий наповнювач (10...20мкм) – частки спіненого вермикуліту (20мас.ч.). Таке покриття після 120...140 діб витримки у агресивному середовищі (3%-ний розчин хлориду натрію) має значення питомого електроопору $\rho=5,1...5,2\text{Ом}\cdot\text{см}^2$, а ємність досягає значень $C=110...118\text{пФ/см}^2$, характерних для початку руйнування покриттів. Зазначимо, що використання розроблених покриттів також ефективно для захисту устаткування, що працює при підвищених температурах. Доведено, що у цьому випадку електроопір покриттів у процесі експлуатації змінюється несуттєво.

Таблиця 3. Часова зміна ємності захисних покриттів при частоті 1 кГц у 3%-ному розчині хлориду натрію

Тип покриття	Часова зміна ємності, C , пф/см ²							
	τ , доби							
	0	20	40	60	80	100	120	140
Покриття 1	92	108	132	144	153	154	163	159
Покриття 2	75	79	84	97	116	133	136	139
Покриття 3	67	72	84	88	96	112	110	118
Покриття 4	73	87	96	102	118	126	128	132
Покриття 5	84	99	108	125	131	144	147	151
Покриття 6	88	96	111	118	126	132	140	144

Висновки. На основі експериментальних результатів випробувань динаміки питомого електроопору при збільшенні температури і корозійної тривкості захисних покриттів встановлено оптимальний вміст полідисперсного двокомпонентного наповнювача, введення якого у

пластифікований епоксидний зв'язувач дозволяє значно підвищити експлуатаційні характеристики технологічного устаткування у різних галузях промисловості.

Аналіз отриманих результатів дозволяє стверджувати про вплив міжфазової фізико-хімічної взаємодії на корозійну тривкість захисних покриттів, яку можна регулювати науково-обґрунтованим вибором полідисперсного двокомпонентного наповнювача, його вмістом та співвідношенням.

Зазначимо, що використання розроблених покриттів також ефективно для захисту устаткування, що працює при підвищених температурах. Доведено, що у цьому випадку електроопір покриттів у процесі експлуатації змінюється несуттєво.

1. *Kal'ba E.M., Buketov A.V., Savchuk P.P. and Holotenko S.M.* Adhesion strength of polymer-containing protective coatings // *Materials Science. Chemistry and Materials Science.* – New York. – Volume 35, Number 1/January. – 1999. – P. 125-128.
2. *Matynya Ye.P., Davydenko V.V., Apekis L., Zois H., Snarskii A.A., Slipchenko K.V.* Dielectric properties of polymers filled with dispersed metals // *Polym. & Polym. Compos.* – 2002. – V.10, N 3. – P. 219-227.
3. *Маруха В.І., Середницький Я.А., Піддубний В.К., Волошин М.П.* Удосконалені поліуретанові та поліепоксидні ін'єкційні матеріали для відновлення бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд // Міжвідомчий науково-техн. збірник "Будівельні конструкції". – 2009. – вип. 72. – С. 465-470.
4. *Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г.* Дослідження корозійної тривкості епоксикомпозитних покривів // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.*-2008.-Спец. вип. №7. – С. 448-452.
5. *Стухляк П.Д., Букетов А.В.* Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. – Тернопіль: Збруч. – 2009. – 237 с.
6. *Стухляк П.Д., Букетов А.В., Редько О.І.* Дослідження адгезійних властивостей і залишкових напружень у пластифікованій дибутилфталатом епоксидній матриці // *Вісник ХНТУСГ.* – Харків: ХНТУСГ. – Вип.96. – 2010. – С. 416-426.
7. *Бугай Б.Г., Зінь І.В., Білий М.Н., Похмурська М.Т.* Стійкість нових лакофарбних покриттів ВАТ "Галак" у корозійних середовищах // *Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів.* – Корозія-98: Матеріали IV Міжнарод. конференції-виставки. – Львів: ФМІ. – 1998. – С. 265-268.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2013.