

Ал.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЗТ, Харьков

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ: РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ

В статье рассмотрен механизм электропроводности электропроводящих материалов. Произведен критический анализ литературных данных о различных типах связующего и электропроводящего наполнителя, а также существующих составов электропроводящих покрытий. Определены технологические требования к составам и электрофизические требования к покрытиям. Выбраны составляющие для электропроводящих составов.

Ключевые слова: электропроводящее покрытие, связующее, электропроводность, электрокоррозия, полимер, жидкое стекло, силикатная краска.

Актуальность. В нашей статье [1] представлены теоретические предпосылки разработки способа защиты бетонных, железобетонных и каменных конструкций и сооружений от электрокоррозии. Разработана конструкция способа защиты и технические требования к ее основному элементу – электропроводящему лакокрасочному покрытию.

Приведенные в выше указанной статье технические требования как к самому лакокрасочному покрытию, так и к его компонентам должны быть учтены при разработке составов в данной работе. Поэтому разработка электропроводящего покрытия, как продолжение начатых исследований, является актуальной задачей.

Задачи исследований. В настоящей работе рассмотрим механизм электропроводности покрытий, рассмотрим различные виды связующего и электропроводящих пигментов (наполнителей). Рассмотрим рецептуры существующих составов, со сходными компонентами. Разработаем варианты электропроводящих составов.

Механизм электропроводности в полимерных электропроводящих материалах. Механизм электропроводности проводящих покрытий достаточно сложен. Согласно литературным данным перенос заряда может осуществляться двумя способами.

1. Непосредственный контакт частиц наполнителя-проводника.
2. Эмиссия электронов наполнителя через зазоры между частицами (туннельный эффект)[2].

3. Механизм проводимости через, например, полимерные диэлектрики может носить как ионный, так и электронный характер [3]. Однако, на наш взгляд, величиной проводимости самого полимерного связующего.

4. можно пренебречь, так как она на несколько порядков меньше проводимости компонентов и проводимости за счет туннельного эффекта.

Перспективным вопросом является поиск связующего с относительно высоким показателем электропроводности, что будет иметь эффект на общую электропроводность покрытия.

Собственные исследования и анализ результатов исследования других авторов показывают, что изменение концентрации электропроводящего наполнителя прямо пропорционально изменению электропроводности покрытий. Кроме того на электропроводность покрытий оказывает влияние степень дисперсности наполнителя, наличие оксидных пленок, температура и другие факторы.

Похожим механизмом электропроводности обладают электропроводные бетоны – бетэлы. В работе [4] показано, что при увеличении концентрации углерода с 250 до 500 кг/м³ удельное электрическое сопротивление бетэла падает более чем в 10³ раз.

Выбор типа связующего. В настоящее время существуют полимеры с различными электро-физическими характеристиками. Современные полимеры могут быть как диэлектриками, полупроводниками, так и проводниками и даже сверхпроводниками. Рассмотрим все возможные варианты.

Обычные полимеры такие как полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид являются диэлектриками с высоким удельным электрическим сопротивлением $1 \cdot 10^{16}$ Ом·м.

Для использования полимеров в качестве связующего вещества для электропроводящих материалов с 50-х годов к ним начали добавлять порошки металлов, сажу, графит, различные волокна.

В 70-х годах учеными исследующими полиацетилен Э.Дж. Хайгером, Э.Г. Мак-Диармидом и Х. Ширакавой [5] удалось создать полимер с свойствами полупроводника с удельным электрическим сопротивлением $10^{11} - 10^7$ Ом·м. В 1963 году группе австралийских ученых удалось достигнуть удельного электрического сопротивления для йодо-легированного полипиррола 0,3 Ом·м [6].

Было предложено множество других полимеров, имеющих внутреннюю проводимость, в частности, полианилин и политиофен с электрической про-

водимостью от 10^{-8} до 10^{-6} См/м. Кроме того, хорошо изученные классы органических проводящих полимеров представляют: полианилин, поли-сульфид-р-фенилена, а также поли-пара-фенилен-винилен (ППВ) [7].

Работы А.А. Берлина сыграли основополагающую роль в синтезе полимеров с сопряженными связями, которые при направленном синтезе и/или определенной модификации могут обладать широким спектром электрофизических характеристик [8].

Таким образом, следует отметить, что в настоящее время есть техническая возможность использовать электропроводящие полимеры для экранирования электрического тока на строительных конструкциях, однако в силу своей очень высокой стоимости это нецелесообразно.

Отметим, что одним из самых важных критериев предъявляемых к связующему электропроводящих покрытий является доступность и низкая стоимость. Более целесообразно использовать недорогое связующее-диэлектрик в композиции с электропроводящим компонентом.

По литературным данным в качестве связующего в электропроводящих покрытиях используются эпоксидные, акриламидные, фенолформальдегидные, карбамидоформальдегидные смолы, полиэфиры, полиуретаны, кремнийорганические полимеры, поливинилацетат, сополимеры винилацетата и винилхлорида и т.д. [2].

В работе [9] предложены саморегулируемые электропроводящие композиционные материалы на основе полиолефинов. Данные составы используются для создания подогревательных элементов в машиностроении.

В качестве электропроводящих компонентов использованы мелкодисперсный кокс 15 об. % + 0,5 об. % высокодисперсного графита. Данные составы обладают высокой стабильностью удельного электрического сопротивления.

Известны составы электропроводящих клеев и шпаклевок, связующим веществом для которых является калиевое жидкое стекло. Недостатком указанных составов является особенность технологии изготовления, которая заключается в отверждении состава с помощью выдержки его при высокой температуре до 300 °С.

Такая технология не позволяет изготавливать электропроводящие покрытия зданий и сооружений [10].

Известна также антикоррозионная цинксиликатная краска В-ЖС-41, разработанная ЛНПО Пигмент.

Она представлена в виде трех компонентов: основа (жидкое калиевое стекло), пигментная смесь (алюминиевый порошок и каолин) и порошок цинка.

Назначение данной краски – создание протекторной защиты металлических сооружений.

К недостаткам данного состава следует отнести наличие трёх компонентов, что усложняет технологию приготовления краски.

Кроме того, при создании краски не стояла задача достижения низких величин удельного электрического сопротивления и возможности нанесения данной краски на бетон.

Наиболее доступными, недорогими связующими из перечисленных является: карбаминоформальдегидные и акриламидные смолы. Кроме того, автором предлагается в качестве альтернативы перечисленным связующим использовать натриевое и калиевое жидкое стекло.

Жидкое стекло (натриевое и калиевое) представляет собой коллоидный водный раствор силиката натрия или калия $R_2O \cdot mSiO_2$, где m – модуль жидкого стекла, R – натрий (Na) или калий (K) [11]. Должно отвечать требованиям: натриевое – ГОСТ 13078-81, калиевое – ГОСТ 18958-71.

Для получения составов высокой прочности натриевое жидкое стекло отверждается кремнийфтористым натрием Na_2SiF_6 для кислотоупорных цементов и кремнефтористоводородной кислотой H_2SiF_6 , для однорастворной силикатизации грунта. Недостатком натриевого жидкого стекла является его низкая водостойкость, а также существенное высолообразование на его поверхности. К положительным качествам данного материала можно отнести его достаточно низкую стоимость и большую распространенность.

В отличие от натриевого, калиевое жидкое стекло является водостойким материалом, на поверхности отсутствуют высолы и используется как связующее в силикатных красках [11 – 14].

Для получения прочных пленок в силикатных красках на основе калиевого жидкого стекла используются пигменты и наполнители, которые по активности разделяются на следующие группы: высокоактивные, активные, пониженной активности, пассивные, нейтральные [13].

Высокоактивные пигменты, такие как известь-пушенка, окись магния, сурик свинцовый, белила свинцовые, не могут использоваться в силикатных красках, так как они способствуют быстрому свертыванию стекла и концентрированию образовавшегося геля вокруг комочков.

Поэтому в своих дальнейших экспериментальных исследованиях будут применяться следующие наполнители и пигменты: активные – белила цинковые, окись цинка (ZnO), цинковая пыль, алюминиевая пудра, доломит, маршалит; пониженной активности – мел, железистоокисные пигменты, тальк.

Следует также отметить, что согласно исследованиям проведенными К.И. Карасевым и Б.М. Ябло, наиболее атмосферостойкими являются те покрытия содержащие в своей пигментной смеси наполнители и пигменты как активные, так и пониженной активности при примерном соотношении 1 : 5.

Выбор типов электропроводящего компонента (наполнителя). Проанализируем различные электропроводящие наполнители, учитывая изложенные выше критерии к разрабатываемым составам. Электропроводящие наполнители можно объединить в две основные группы: металлические и углеродистые.

Данные об удельном электрическом сопротивлении металлов используемых для электропроводящих материалов приведено в таблице 1 [15].

Таблица 1 – Удельное электрическое сопротивление металлов и сплавов, применяемых для электропроводящих материалов

Металл	ρ , Ом·мм ² /м	Металл	ρ , Ом·мм ² /м
Железо	0,13	Серебро	0,016
Медь	0,0175	Никель	0,087
Цинк	0,059	Титан	0,5562 – 0,7837
Алюминий	0,0271	Сталь	0,14

В источнике [16] предложено применение проводящих нестехиометрических соединений титана типа фаз внедрения TiC_x, TiN_x и TiC_xN_y (0,5 < x, x + j << 1,0) (карбидов, нитридов, карбонитридов либо других бинарных или более сложных соединений указанного элемента и различных неметаллов).

Эти перспективные наполнители отличаются высокой стойкостью к факторам внешней среды, высокой электро- и теплопроводностью, превышающей характеристики самого металла, и высокой активностью в химических реакциях на поверхности, вследствие нестехиометричности.

Однако пока данные материалы являются достаточно дефицитными и дорогостоящими. К углеродистым наполнителям относятся: сажи, графиты, технический углерод.

Эти наполнители являются дешевыми, доступными в любом регионе, обладают очень низким удельным электрическим сопротивлением (так как

углерод, как и металл обладает электронной проводимостью). Однако понижают прочность и твердость покрытий.

В источнике [17] в качестве наполнителя электропроводного бетона, силикатного кирпича, кладочных и штукатурных растворов, красок, асфальтов предлагается использовать тонкомолотый минерал шунгит.

Однако данный материал достаточно редко встречается и является более дорогостоящим нежели сажа и графит. Однако данный материал является достаточно перспективным в регионах, где широко распространен данный минерал. В качестве электропроводящего компонента в бетэлах используется сажа, железные опилки, размолотые продукты высокотемпературной обработки углей и нефти (некоторые коксы, электродная масса ЭУ и др.). Удельное сопротивление таких бетонов находится в пределах $10^2 - 10^6$ Ом·м [4].

Для получения покрытий с удельным сопротивлением 0,02 Ом·м необходимо не менее коллоидного графита С-1 – 40 – 50 об. %, канального технического углерода ДГ-100 или смеси этих наполнителей [2].

Однако, согласно [13], графит и сажа относятся к группе пигментов и наполнителей нейтральных по отношению к калиевому жидкому стеклу.

Они не способны вступать в реакцию с жидким стеклом или сорбировать на своей поверхности молекулы силикогеля, поэтому в их присутствии внутренняя структура покрытия становится менее устойчивой к действию атмосферных факторов. В то же время в [14] в качестве черного пигмента в силикатных красках рекомендуется использовать сажу.

Таким образом, существуют неоднозначные мнения по поводу возможности применения углеродсодержащих пигментов в силикатных составах, поэтому считаем целесообразным проведение дальнейших экспериментальных исследований с углеродсодержащими пигментами в смеси с другими активными пигментами и наполнителями для получения покрытий пониженной электропроводности и высокой долговечности в атмосферных условиях.

Разработка состава электропроводящих покрытий. Для оптимизации первоначального подбора состава электропроводящей краски был произведен анализ патентов с покрытиями на основе полимеров с содержанием углеродных электропроводящих компонентов (табл. 2).

Кроме того, при подборе составов покрытий следует также руководствоваться технологическими требованиями к составам: толщина влажной и сухой пленки единичного слоя покрытия, консистенция (до удобонаносимости), время высыхания (полимеризация), расход и др.

Таблица 2 – Электропроводящие краски, их составы и удельное электрическое сопротивление

№	Состав электропроводящей краски, масс. %:	ρ , Ом·м
1	Эпоксидное связующее 8 – 20, углеродсодержащий наполнитель 11 – 39, отвердитель 0,5 – 1,5, органический растворитель остальное. Углеродсодержащий наполнитель представляет собой смесь графита и сажи в соотношении 0,1 : 1,0 [18].	$10^{-1} - 10^{-2}$
2	Связующее – бутадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30 100 масс. ч., смесь печной сажи ПМЭ-80 и электропроводной сажи „Хезакарб ЭЦ” с удельной адсорбционной поверхностью 900 м ² /г в соотношении 1 : (1 – 2) 26 – 30 мас. ч. и органический растворитель 600 – 700 мас. ч. [19].	$0,63 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4}$
3	Связующее – хлорсульфированный полиэтилен 6 – 9, углеродсодержащий наполнитель 0,6 – 11, отвердитель аминного типа 4,5 – 7 и органический растворитель – остальное. Углеродсодержащий наполнитель – сажа и графит с массовым отношением 0,05 : 0,1 [20].	10 – 1
4	Синтетическое полимерное связующее (политетрафторэтилен или политрифторэтилен) 6 – 9, углеродсодержащий наполнитель 0,6 – 11; органический растворитель – остальное. Углеродсодержащий наполнитель – сажа и графит с массовым отношением 0,05 : 0,1 [21].	1 – 0,1
5	Синтетическое полимерное связующее (полиметилфенилсилоксаны) 7 – 17, углеродсодержащий наполнитель 0,7 – 16,1, отвердитель 2,5 – 5,5, органический растворитель – остальное. Углеродсодержащий наполнитель – смесь графита с сажой при массовом отношении сажи к графиту 0,05 : 0,1 [22].	$10^{-1} - 10^{-2}$
6	Пленкообразующий сополимер 13,0 – 15,0; порошок графита 15,5 – 20,0; порошок технического углерода (сажа) 7,5 – 10,0; порошок карбонильного железа 3,0 – 4,0; органический растворитель – остальное [23].	$1,0 \cdot 10^{-2}$
7	Силикатная краска В-ЖС-41. Калиевое жидкое стекло плотностью 1,33 – 1,35 г/см ³ , цинковый порошок марок ГШ-1 и ПЦ-2, тиксотропная добавка-каолин, алюминиевая пудра ПАП-1 или ПАП-2, хромовый ангидрид, техническая ортофосфорная кислота и вода.	-

Выводы. Представлены для дальнейших исследований составы с типами связующего: натриевое жидкое стекло, калиевое жидкое стекло, карбамидная смола. Наполнитель углеродсодержащий (графит, сажа, технический углерод); металлический (алюминиевая пудра, цинковый порошок).

Список литературы: 1. *Плугин Ал.А.* Электропроводящие покрытия для защиты от электрокоррозии: обоснование конструкции защиты и требований к покрытию / *Ал.А. Плугин* // Вісник НТУ

„ХП”. – 2013. – № 47. – С. 100 – 105

- 2.** Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.В. Шенфиль. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
- 3.** Борисова М.Э. Физика диэлектриков: учеб. пособие / М.Э. Борисова, С.Н. Койков. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1979. – 240 с.
- 4.** Возможности использования электропроводного бетона (бетэла) в гражданском строительстве: обзор СибЗНИИЭП / [Л.Е. Врублевский, Е.К. Маевский, Б.Н. Долгинов и др.]. – Новосибирск: СибЗНИИЭП, 1971. – 51 с.
- 5.** Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$ / H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Comm. – 1977. – № 16. – P. 578 – 580.
- 6.** Bolto B.A. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole / B.A. Bolto, R. McNeill, D.E. Weiss // Australian Journal of Chemistry. – 1963. – 16(6) . – P. 1090 – 1103.
- 7.** Электропроводящие полимеры [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki>
- 8.** Мячина Г.Ф. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.06 / Галина Фирсовна Мячина. – Иркутск, 2004. – 291 с.
- 9.** Сыроватская И.К. Саморегулируемые электропроводящие композиционные материалы на основе полиолефинов: дисс. ... кандидата техн. наук: 05.02.01 „Материаловедение” / Ирина Климовна Сыроватская. – Якутск, 2001. – 158 с.
- 10.** Электропроводящие клеи и шпатлевки [Электронный ресурс] // Рецептурный справочник для электротехника. – Режим доступа: <http://elektrotehportal.ru/?s=электропроводящий+клеи>
- 11.** Горчаков Г.И. Строительные материалы: Учеб. для вузов. / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
- 12.** Чмырь В.Д. Материаловедение для отделочников-строителей. Материалы для малярных и штукатурных работ: учеб. для ПТУ / В.Д. Чмырь. – М.: Высшая школа, 1990. – 208 с.
- 13.** Карасев К.И. Силикатные и цементные краски в отделке зданий г. Москвы / К.И. Карасев, Б.М. Ябко. – М.: Издательство литературы по строительству, 1996. – 72 с.
- 14.** Климанова Е.А. Силикатные краски / Е.А. Климанова, Ю.А. Барцевский, И.Я. Жилкин – М.: Издательство литературы по строительству, 1968. – 86 с.
- 15.** Удельное электрическое сопротивление металлов и сплавов, применяемых в электротехнике [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>.
- 16.** Иииков А.В. Полимерные композиционные материалы с нестехиометрическими соединениями титана: получение свойства, применение в машиностроении: автореф. дисс. на соискание уч. степени д-ра техн. наук: спец. 05.02.01 „Материаловедение” / А.В. Иииков. – Барнаул, 2007. – 38 с.
- 17.** Шунгит в строительных материалах [Электронный ресурс] / «Сайт Шунгит – загадка природы». – Режим доступа: <http://shungit.in.ua/index.php/prim/stroymater.html>
- 18.** Пат. 2042694 Российская Федерация, МПК⁶ C09D167/00, C09D5/24. Электропроводящая краска [Электронный ресурс] / Титомир А.К., Платонов Ю.М.; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 94038039/04; заявл. 01.11.1994. – опубл. 27.08.1995. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/40-44/2042694.html>
- 19.** Пат. 2012575 Российская Федерация, МПК C09D5/24, C09D109/06. Электропроводная полимерная композиция [Электронный ресурс] / Павлова Г.М., Клочков В.И., Михайлов А.М.; заявитель Ленинградское производственное объединение „Красный треугольник”, патентообладатель Павлова Г.М., Клочков В.И., Михайлов А.М. – № 4932165/05; заявл. 05.05.1991. – опубл. 15.05.1994. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/10-14/2012575.html>
- 20.** Пат. 2083618 Российская Федерация, МПК C09D123/34, C09D5/24. Электропроводный лакокрасочный материал [Электронный ресурс] / Титомир А.К., Платонов Ю.М.; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 95114472/04; заявл. 23.08.1995. – опубл. 10.07.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/80-84/2083618.html>.
- 21.** Пат. 2083619 Российская Федерация, МПК C09D127/12, C09D127/18, C09D5/24. Электропроводный лакокрасочный материал [Электронный ресурс] / Титомир А.К., Платонов Ю.М.; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 95114433/04; заявл. 23.08.1995. – опубл. 10.07.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/80-84/2083619.html>
- 22.** Пат. 2083622 Российская Федерация, МПК C09D183/07,

C09D5/24. Электропроводный лакокрасочный материал [Электронный ресурс] / *Титомир А.К., Платонов Ю.М.*; заявитель и патентообладатель ТОО „Тико”. – № 95114432/04; заявл. 23.08.1995. – опубл. 10.07.1997. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/80-84/2083622.html> 23. Пат. 2460750 Российская Федерация, МПК C09D133/04. Состав для электропроводящих покрытий и способ изготовления твердых электропроводящих покрытий [Электронный ресурс] / *Поляков В.В., Поляков А.В., Поляков К.В., Чертов Б.Г., Стреляев С.И.*; заявитель и патентообладатель ООО „Мед-комплект”. – № 2011115573/05; заявл. 21.04.2011. – опубл. 21.04.2011. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/24/60/2460750.html>

Надійшла до редколегії

УДК 699.887

Электропроводящие покрытия для защиты от электрокоррозии: разработка составов / А.А. ПЛУГИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 120 – 129. – Бібліогр.: 23 назв.

У статті розглянуто механізм електропровідності електропровідних матеріалів. Зроблено критичний аналіз літературних даних про різні типи зв'язуючих і електропровідні наповнювачі, а також існуючі склади електропровідних покриттів. Визначено технологічні вимоги до складів та електрофізичні вимоги до покриттів. Обрані складові для електропровідних складів.

Ключові слова: електропровідне покриття, зв'язуюче, електропровідність, електрокорозія, полімер, рідке скло, силікатна фарба.

The mechanism of electrical conductivity of conductive materials is described in the article. It is performed a critical analysis of the literature data of the different types of binder and conductive filler and existing compositions of conductive coatings. There are identified technological requirements for the composition and electrical requirements for the coating. There are selected components for conductive compounds.

Keywords: an electrically conductive coating, binder, electrical conductivity, electrical corrosion, polymer, water glass, silicate paint.