

УДК 678.4:537.311

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*А.Е. Корнев, профессор, Н.Я. Овсянников, доцент
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: htpe@mitht.ru*

Проведен обзор научно-исследовательский работ кафедры ХитПЭ им. Ф.Ф. Кошелева по использованию различных марок технического углерода для создания электропроводных резин различного назначения.

Ключевые слова: технический углерод, удельное объемное электросопротивление, электропроводность, каучук.

В 50-ые годы прошлого столетия в СССР быстрыми темпами начали развиваться новые отрасли науки и промышленности – электроника, вычислительная техника, техника связи, авиация, космонавтика, судостроение и др.

В этой связи появилась проблема обеспечения этих отраслей принципиально новыми материалами и изделиями, обладающими способностью снятия (отвода) зарядов статического электричества, магнитными, радиошумо-, звукопоглощающими, маскирующими и поглощающими электромагнитное излучение свойствами, способностью к неоднократному замыканию и размыканию электрических контактов в системах управления в сочетании с упругостью этих материалов, эластичностью, достаточно большими многократными деформациями растяжения, сжатия и сдвига.

Вполне естественно, что для решения поставленных задач в первую очередь обратились к использованию для этих целей эластомеров (каучуков) и эластомерных материалов (резин) на их основе.

Первые исследования по созданию электропроводных резин были проведены на кафедре «Технологии резины» МИТХТ им. М.В. Ломоносова под руководством профессора Ф.Ф. Кошелева в 50-ых годах прошлого века, а первая кандидатская диссертация под его руководством по этой тематике защищена научным сотрудником кафедры Е.М. Спиридоновой в 1961 году.

С этого времени на кафедре ХитПЭ было положено начало новому направлению научных исследований, которое в последующем переросло в научную школу. Работы в области создания электропроводных резин на кафедре приобрели систематический характер и были расширены исследованиями в области разработки магнитных резин и изучению их свойств, последние проводились в закрытом порядке.

За период от начала работ до настоящего времени была проведена большая серия исследований для обеспечения поставленных задач различного целевого назначения, последовательно изучены многие каучуки, углеродные и ферромагнитные наполнители, а также смеси каучуков и комбинации наполнителей. Большинство работ были направлены на достижение необходимого уровня электрических и магнитных свойств эластомерных материалов и на повышение стабильности этих свойств при эксплуатации изделий. Ниже излагаются основные этапы и результаты проведенных исследований.

Хотя в 1882 году впервые была запатентована антистатическая резина на основе натурального каучука, наполненного графитом, в последующие годы графит не получил большого распространения в качестве самостоятельного электропроводного наполнителя резин. Это связано с тем, что для получения электропроводных резин с графитом требуется введение его в больших количествах, что сопровождается существенным ухудшением пласто-эластических и физико-механических характеристик эластомерных материалов. Заметный прогресс в получении антистатических и электропроводных резин связан с использованием в качестве электропроводных наполнителей технического углерода, в основном ацетиленового. Обоснованием применения ацетиленового технического углерода для создания электропроводных резин послужили особенности его свойств, а именно высокие значения дисперсности, пористости и структурности. Именно комплекс этих свойств обеспечивает возможность, при определенной концентрации ацетиленового технического углерода, образовать в резине развитую углерод-эластомерную структуру, по которой происходит перенос электрических зарядов.

До 1980 года производство в СССР антистатических и электропроводных резин было связано с использованием ацетиленового технического углерода, основная часть которого закупалась в Германии (марка P1250); производство аналогичного отечественного продукта было организовано на Ново-Липецком металлургическом комбинате под маркой АТГ-70.

Схемы процессов производства технических углеродов P1250 и АТГ-70 принципиально различаются. Технический углерод

марки P1250 производят термическим разложением ацетилена при атмосферном давлении и температуре 2400-2500 °С по непрерывной схеме [1], для получения технического углерода марки АТГ-70 на Ново-Липецком комбинате действует периодическая схема термического разложения ацетилена под высоким давлением (взрывной способ). Есть отличия и в качестве исходного сырья, используемого в этих производствах. Свойства получаемых марок ацетиленового технического углерода приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства ацетиленового технического углерода марок P1250 и АТГ-70.

Физико-химических показатели, размерность	Марка технического углерода	
	P1250	АТГ-70
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	106	79
pH	9.2	7.0
Адсорбция дибутилфталата, мл/100 г	114	126
Содержание общего кислорода, %	0.41	0.71

Увеличение процента брака изделий при переходе с P1250 на АТГ-70 и невозможность изготовления медицинских изделий по латексной технологии с применением АТГ-70 выдвинули в разряд актуальных проблему освоения в отрасли новых марок электропроводного технического углерода. К тому же по своему качеству и уровню электропроводности ацетиленовый технический углерод не обеспечивал все возрастающие требования резиновой и других отраслей промышленности, а технология его производства исключает возможность целенаправленного изменения свойств и, следовательно, расширение ассортимента.

Необходимость расширения объемов производства электропроводных полимерных композиций потребовала разработки и создания высокопроизводительного печного способа получения электропроводного технического углерода. Преимуществом печного способа является возможность модификации свойств продукта в процессе изготовления под требования самых различных потребителей.

Первые попытки применения печного технического углерода марок ПМ-100 и ПМ-90Э, вместо ацетиленового, были сделаны в 60-70-ых годах прошлого века; результаты этих работ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнительные свойства резиновых смесей и резин на основе НК, наполненных ацетиленовым и печным техническим углеродом.

Вид технического углерода	Содержание технического углерода, масс.ч.	Свойства резиновых смесей и резин				
		Пластичность, усл.ед.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость	ρ_v , Ом м
ПМ 100	20	0.46	23.8	630	42	-
	30	0.43	24.6	600	52	$1.9 \cdot 10^2$
	40	0.38	25.8	540	54	12
	50	0.32	20.8	470	64	4.8
	60	0.27	20.2	410	66	1.1
	70	0.16	19.8	370	69	0.7
	80	0.07	18.9	310	74	0.6
P1250	20	0.36	24.1	700	48	$1.1 \cdot 10^2$
	30	0.28	24.3	680	54	4.2
	40	0.27	26.0	660	60	1.6
	50	0.23	25.2	630	64	0.6
	60	0.16	22.1	570	68	0.6
	70	0.11	19.2	550	74	0.4
	80	0.05	16.5	510	74	0.25

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2 и показанных в статьях [2-4], печные

марки технического углерода ПМ-100 и ПМ-90Э, хотя и придают резинам достаточно

высокий уровень электрических характеристик, но уступают по этому показателю равнонаполненным резинам с ацетиленовым техническим углеродом.

В дальнейшем работы по изучению и получению электропроводных резин сводились не только к определению влияния содержания технического углерода на электрические свойства резин. Изучалось также влияние типа эластомера и типа вулканизирующей группы на электрические свойства резин [1]. Было установлено, что резины на основе регулярных каучуков (СКИ-3, СКД) имеют более высокие значения электропроводности, чем резины на основе разветвленных СКС, БНК. Определены оптимальные по типу и содержанию вулканизирующие группы для электропроводных резин.

В результате проведенных исследований во ВНИИТУ (г. Омск) была разработана промышленная технология получения печного электропроводящего технического углерода ПМЭ-80В и ПМЭ-100В, производство которого начато в 1982 году.

Процесс получения печного электропроводящего технического углерода отличается большим временем контакта в зоне реакции, более низким выходом целевого продукта по сравнению с обычным печным

процессом получения технического углерода с аналогичным уровнем удельной поверхности. Технический углерод марок ПМЭ-80В и ПМЭ-100В отличается высокой величиной адсорбционной поверхности, высоким коэффициентом шероховатости и высокой структурностью. Отличительной особенностью технологического процесса является наличие зоны термоокислительной обработки образовавшихся агрегатов, время контакта в которой может достигать нескольких секунд.

Рост коэффициента шероховатости, представляющего собой отношение величины удельной адсорбционной поверхности к удельной геометрической поверхности, является следствием атаки свежесформированной поверхности частиц технического углерода молекулами CO_2 , H_2O и O_2 и вызвано энергетической ее неоднородностью, что приводит к реагированию и удалению атомов углерода из кристаллической решетки частиц в местах поверхности, обладающих наибольшей химической активностью и именуемых активными центрами. В результате этого на месте активного центра образуется пора.

В табл. 3 приведены сравнительные физико-химические свойства технического углерода марок ПМЭ-80В, ПМЭ-100В, ПМ-100, P1250.

Таблица 3. Физико-химические свойства технического углерода различных марок [5, 6].

Физико-химические показатели	Марки технического углерода *			
	ПМЭ-100В	ПМЭ-80В	ПМ-100	P1250
Среднеквадратичный диаметр частиц, нм	22.5	27.8	24.6	-
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	117.6	94	120	75-85
Удельная поверхность по адсорбции азота, $\text{м}^2/\text{г}$	243	169	113	-
Йодное число, $\text{м}^2/\text{г}$	240	158	113	-
Абсорбция ДБФ, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	160	153	103	130-150
Массовая доля общей серы, %	0.34	0.35	0.68	-
pH водной суспензии	7.8	7.5	7.8	7-8
Массовая доля потерь при 105 °С, %	0.20	0.23	0.30	-
Зольность, %	0.18	0.16	0.20	-
Насыпная плотность гранулированного технического углерода, $\text{г}/1000 \text{ см}^3$	210	215	338	-
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1.92	1.83	1.76	-
Удельное объемное электрическое сопротивление порошка технического углерода, Ом·м	0.003	0.0043	0.0094	-

*по номенклатуре действующей в настоящее время эти марки технического углерода имеют следующие названия П267Э, П367Э, П234, А437.

Как видно из данных табл. 3, электропроводный технический углерод ПМЭ-100В по степени дисперсности несколько больше, а ПМЭ-80В – меньше, технического углерода ПМ-100. Характерными особенностями, отличающими ПМЭ-100В и ПМЭ-80В от ПМ-100, являются также значительно более высокие значения йодного числа, удельной адсорбционной поверхности и абсорбции ДБФ.

Технический углерод марок ПМЭ-100В и ПМЭ-80В по показателям удельной геометрической поверхности и абсорбции ДБФ превосходит ацетиленовый технический углерод P1250.

Испытания стандартных резиновых смесей и резин на основе каучуков НК и СКМС-30АРК, содержащих 40 масс.ч. обсуждаемых наполнителей, показали, что резино-

вые смеси с ПМЭ-100В и ПМЭ-80В имеют более высокую вязкость, меньшую скорость истечения, более низкую усадку и разбухание экструдата по сравнению со смесями, содержащими ПМ-100. Вулканизаты характеризуются также меньшей прочностью при растяжении и усталостной выносливостью при многократных деформациях растяжения, более высокими значениями напряжений при удлинении 300% и твердости, большим теплообразованием при сжатии и гистерезисными потерями при растяжении, чем резина, содержащая такое же количество технического углерода ПМ-100. Указанные отличия связаны с более высокими значениями удельной адсорбционной поверхности электропроводных марок технического углерода, что вызывает повышенное взаимодействие их с макромолекулами эластомера. Наименьшим удельным объемным электросопротивлением (наибольшей проводимостью электрического тока) обладают резины с технический угле-

родом марки ПМЭ-100В, почти на порядок уступают им равнонаполненные резины с ПМЭ-80В, более чем на три порядка резины с ПМ-100 и на 1.5 порядка резины с P1250.

В настоящее время из-за высокой цены конечного продукта, дефицитности сырья и организационных трудностей выпуск ацетиленового технического углерода, и электропроводных марок технического углерода П367Э и П267Э ограничен, они стали практически недоступными для резиновой промышленности.

С 1994 года ЗАО «Химпласт» г. Омск производит путем термоокислительного разложения высокоароматизированного сырья технический углерод марки УМ-66 (ТУ 38 10001-94), а с 2001 года – технический углерод УМ-76 (ТУ 38 10002-02) и УМ-85. По своим физико-химическим характеристикам (табл. 4) эти марки технического углерода отвечают требованиям к наполнителям, придающим эластомерным материалам необходимые электропроводные свойства.

Таблица 4. Физико-химические свойства электропроводных марок технического углерода.

Наименование показателей	Единицы измерения	Марки электропроводного технического углерода		
		УМ-66	УМ-76	УМ-85
Удельная внешняя поверхность	м ² /г	155	170	200
Йодное число	мг/г	230	320	425
Абсорбция ДБФ	см ³ /100 г	95	105	115
pH водной суспензии	-	6.5	5.5	5.0
Насыпная плотность гранулированного технического углерода	кг/м ³	330	330	330
Зольность	%	0.45	0.38	0.30
Массовая доля остатка после просева через сито с сеткой:				
- 00045;	%	0.05	0.04	0.05
- 0.5	%	0.0006	0.0003	0.0004
Массовая доля потерь при 105 °С	%	0.5	0.5	0.5

Как видно из табл. 4, технический углерод марок УМ-66, 76 и 85 превосходит по показателям удельной внешней поверхности и йодному числу технический углерод П234, и электропроводную марку технического углерода П367Э, но имеет меньшие значения структурности (абсорбция ДБФ). В отличие от технического углерода П234 и П367Э, технический углерод УМ-66, УМ-76 и УМ-85 имеет кислую реакцию водной суспензии. Увеличение номера технического углерода сопровождается повышением кислотности. Технический углерод марок УМ-66, 76 и 85 несколько уступает техническому углероду марок П234 и П367Э по чистоте поверхности и содержанию примесей (более высокая зольность и массовые потери при прогреве).

Исследование пласто-эластических, вулканизационных, физико-механических и технических характеристик резиновых смесей и резин на основе каучуков СКН-18СМ, СКН-40КНТ, СКМС-30АРКМ15 и СКЭПТ ЭНБ, проведенные на кафедре ХитПЭ за последние 10 лет показали следующие результаты [7]. При равном по массе наполнении техническим углеродом новых марок композиции с техническим углеродом серии УМ превосходят композиции с П367Э по вязкости, имея более высокие значения минимальной вязкости по Муни и минимального крутящего момента. Причем, с увеличением номера технического углерода серии УМ вязкостные характеристики эластомерных композиций возрастают, что коррелирует с увеличением

внешней поверхности в ряду этих наполнителей.

Кислый характер технического углерода УМ-66, 76 и 85 приводит к замедлению процесса вулканизации резин: возрастает время подвулканизации и время достижения оптимума вулканизации, снижается скорость вулканизации, причем с увеличением номера технического углерода усиливается эффект замедления процесса вулканизации из-за повышения степени его кислотности.

Несмотря на существенно более высокие значения внешней поверхности, технический углерод марок УМ-66, 76 и 85 имеет существенно меньшую структурность, что сказывается на упруго-прочностных характеристиках получаемого материала: резины, наполненные техническим углеродом марок УМ-66, 76 и 85, имеют более низкие значения напряжений при заданных удлинениях, но более высокие показатели условной прочности при растяжении.

Для электропроводных резин важнейшей характеристикой является уровень их удельного объемного электросопротивления в сочетании с высоким уровнем всего комплекса техно-

логических и физико-механических свойств.

Изучение этих свойств показало (табл. 5), что удельное объемное электросопротивление материала, главным образом, зависит от типа и содержания электропроводного наполнителя и типа эластомерного связующего. Более высокие значения удельной внешней поверхности позволяют техническому углероду марок УМ-66, 76 и 85 образовывать углерод-эластомерную структуру с большей проводимостью при меньшем наполнении. Это приводит к тому, что резины, наполненные этим техническим углеродом уже при содержании 20 и 30 масс.ч на 100 масс.ч. каучука, существенно превосходят по показателю удельного объемного электросопротивления резины, содержащие технический углерод марки ПЗ67Э при равном их наполнении. При более высоком наполнении, что вполне естественно, резины по своим электрическим характеристикам отличаются менее существенно. Следует отметить, что наименьшие значения показателя удельного объемного электросопротивления резин достигаются при использовании технического углерода марки УМ-85.

Таблица 5. Влияние типа электропроводного наполнителя на удельное объемное электросопротивление резин на основе различных каучуков.

Содержание технического углерода и его марка	Удельное объемное электросопротивление резин, Ом·м			
	СКН-18СМ	СКН-40КНТ	СКМС-30АРКМ15	СКЭПТ ЭНБ
20 мас.ч.				
ПЗ67Э	$> 10^4$	$1.6 \cdot 10^2$	$> 10^4$	$> 10^4$
УМ-66	$> 10^4$	2.7	3.6	$> 10^4$
УМ-76	$> 10^4$	2.4	2.4	$> 10^4$
УМ-85	$> 10^4$	2.1	2.1	$2.7 \cdot 10^2$
30 мас.ч.				
ПЗ67Э	$1.1 \cdot 10^2$	1.0	1.4	1.8
УМ-66	2.7	0.5	0.9	1.6
УМ-76	2.4	0.4	0.6	1.6
УМ-85	2.1	0.3	0.4	1.2
40 мас.ч.				
ПЗ67Э	3.0	0.3	0.5	0.4
УМ-66	0.7	0.2	0.5	0.3
УМ-76	0.6	0.2	0.3	0.25
УМ-85	0.5	0.15	0.2	0.2
60 мас.ч.				
ПЗ67Э	0.2	0.09	0.15	0.09
УМ-66	0.15	0.1	0.15	0.08
УМ-76	0.1	0.09	0.15	0.08
УМ-85	0.09	0.06	0.07	0.07

На основании приведенного обзора работ кафедры ХитПЭ и при непосредственном ее участии в создании электропроводных резин промышленность сегодня располагает достаточно большим арсеналом различных типов, марок и способов производства технического

углерода: ацетиленового Р1250 и АТГ-70, печного П234, ПМ-90Э, П267Э, ПЗ67Э, УМ-66, УМ-76 и УМ-85, которые могут быть использованы для получения электропроводных резин с различным уровнем показателя удельного объемного электро-

сопротивления (от 10^8 до 10^{-4} Ом·м).

Характеристики технического углерода: дисперсность, пористость, структурность; а также его содержание в композиции, как было показано, определяют уровень электрических характеристик получаемого эластомерного материала (резины).

Для получения резин с высокой электропроводностью в эластомерную матрицу необходимо вводить достаточно большие количества электропроводного наполнителя, что существенно ухудшает технологические свойства и перерабатываемость резиновых смесей. Использование пластификаторов (мягчителей) в этом случае, хотя и приводит к повышению технологических характеристик резиновых смесей, но снижает электрическую проводимость и упруго-прочностные характеристики готового материала – поэтому ограничено.

Научные исследования на кафедре ХиТПЭ в области создания высоко-технологичных электропроводных резин с требуемыми электрическими характеристиками и необходимым уровнем физико-механических показателей, а также с учетом экономических и экологических факторов в настоящее время проводятся в следующих направлениях:

- использование комбинаций каучуков, отличающихся вязкостью и степенью сродства к техническому углероду;
- использование комбинаций электропроводного технического углерода и графита;
- использование комбинированного наполнителя, содержащего электропроводный технический углерод и малоактивные наполнители (мел, каолин, П803) в различных соотношениях;

- исследование режимов приготовления резиновых смесей т.е. порядка введения наполнителей в эластомерную матрицу;

- физическое воздействие на сформировавшуюся углерод-эластомерную структуру после вулканизации.

В самое ближайшее время на кафедре ХиТПЭ для этой проблематики найдут применение новые углеродные наноразмерные материалы – фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и др., за которыми будущее.

Серьезным подтверждением положительных итогов работ в этих направлениях и достигнутых результатов явилась защита в 1977 году Корневым А.Е. докторской диссертации, посвященной теоретическому обоснованию и практическому воплощению создания эластичных антистатических, электропроводных, различного рода маскирующих материалов и изделий для оборонной и другой техники.

В последующие годы по этому направлению под руководством профессора А.Е. Корнева проводили исследования и защитили диссертации: д.т.н. А.Г. Алексеев, к.т.н. Т.Г. Безьязыкова, к.т.н. В.С. Журавлев, к.т.н. Р.А. Горелик, к.т.н. В.П. Квардашов, к.т.н. Е.В. Жукова, к.т.н. А.А. Блинов, к.т.н. В.А. Лебедев, к.т.н. В.Н. Анисеев, к.т.н. В.Н. Карелина, к.т.н. В.М. Оськин, к.т.н. Овсянников Н.Я., к.т.н. Ю.Г. Неклюдов

При кафедре была создана и функционировала «Отраслевая лаборатория электропроводных и магнитных резин» МИННЕФТЕХИМПРОМа СССР. Работы в этом период выполнялись в содружестве с Ленинградским филиалом ВНИИЭМИ, кафедрой Охраны труда МИТХТ, кафедрой ФХП МИТХТ, НИИР, с рядом предприятий – потребителей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Блинов, А. А. Влияние ацетиленовой сажи и вулканизирующих агентов на получение электропроводных резин / А. А. Блинов, А. Е. Корнев, В. С. Журавлев // Ученые записки МИТХТ. – 1970. – Т. 1, вып. 2. – С. 174–178.
2. Замена Липецкой ацетиленовой сажи в обкладке конвейерных лент из электропроводящей резины на сажу ПМ-90Э / А. Е. Корнев [и др.] // Производство шин, РТИ и АТИ. – 1971. – № 6. – С. 3–4.
3. Исследование сажи ПМ-90Э в электропроводящих резинах / А. Е. Корнев, Е. М. Спиридонова, В. И. Ганкин, Т. И. Морозова // Труды МИТХТ. – 1974. – Т. 4, вып. 1. – С. 194–198.
4. Применение сажи ПМ-100 в электропроводящих резинах / Р. А. Горелик [и др.] // Производство шин, РТИ и АТИ. – 1969. – № 9. – С. 4–7.
5. Физико-химические показатели электропроводящих типов технического углерода ПМЭ-100В и ПМЭ-80В и свойства наполненных ими резин / С. В. Орехов [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. – М., 1981. – С. 27–34.
6. Применение печного электропроводящего технического углерода в рецептуре медицинских антистатических резин / С. С. Большакова [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. – М. – 1981. – С. 105–112.
7. Новые марки электропроводного технического углерода для эластомерных композиционных материалов / Н. Я. Овсянников, А. Е. Корнев, В. Н. Карелина, К. А. Степанов // Каучук и резина. – 2004. – № 3 – С. 35–38.