

ОБЪЕМ И РАЗМЕРЫ ПОР В ПЕРВИЧНЫХ АГРЕГАТАХ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА КАК ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУЛКАНИЗАТОВ

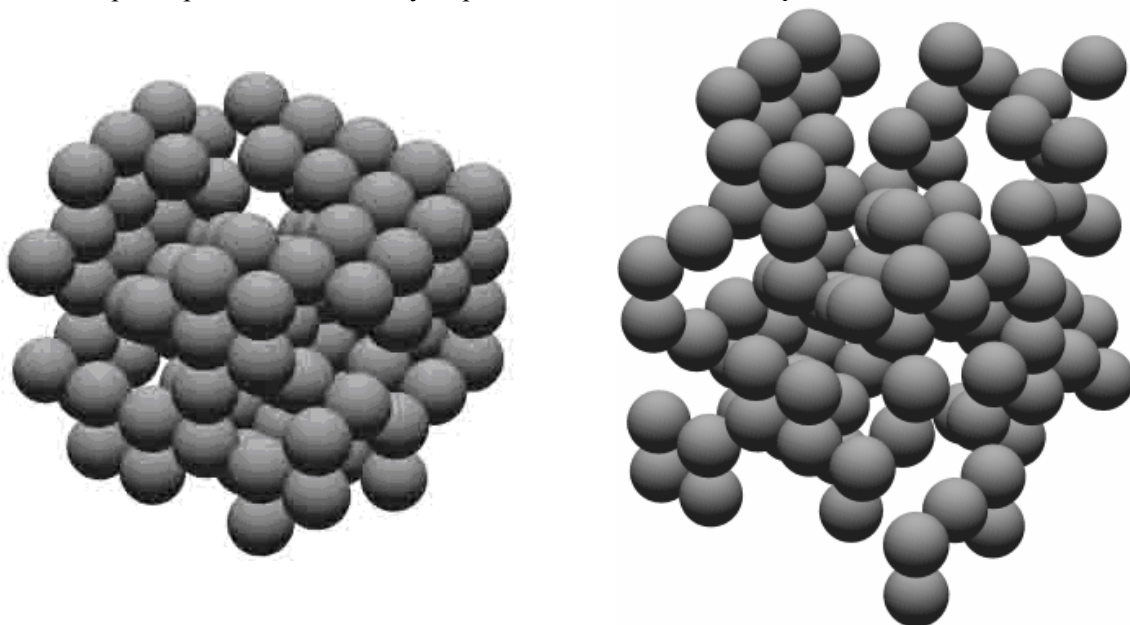
Р.И. Эстрин, Н.Я. Овсянников

В представленной работе рассмотрены методы определения объема пор в первичном агрегате технического углерода. Установлено, что внутриагрегатное пространство доступно для макромолекул каучука. Показано влияние объема пор на электрические характеристики.

Наименьшим элементарным телом в общей порошкообразной массе технического углерода (т.у.) является первичный агрегат. Он представляет собой пространственную гроздевидную структуру, состоящую из множества сросшихся между собой в процессе получения высокодисперсных глобулярных частиц приблизительно одинакового размера (рис. 1). Именно благодаря такому строению т.у., а не только наноразмерностью его частиц, он обладает феноменальной способностью оказывать решающее влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов. В теле первичного агрегата в неразрывном единстве объединены два главных параметра технического углерода –

дисперсность и структурность. Однако при обсуждении строения технического углерода эти его основные характеристики обсуждаются отдельно. Между тем, их можно рассматривать во взаимосвязи, если учесть тот факт, что гроздья-агрегаты являются пористыми телами, свободный объем в которых находится в пространстве между частицами. Однако в таком облике (за редким [1, 2] исключением) свойства технического углерода не анализируются.

Возможно, это обусловлено тем, что параметрам межчастичного пространства агрегатов не придается должного значения, а также отсутствием простых и доступных способов их определения.



а) низкая структурность

б) средняя структурность

Рис. 1. Гипотетические модели первичных агрегатов технического углерода с равной дисперсностью и разной степенью структурности. (число частиц в агрегатах одинаковы).

Пористые материалы принято характеризовать рядом показателей, главными из

которых являются удельный объем пор (V_n) и их размеры, например – диаметр пор (D_n).

Способ определения V_p выбирается, исходя из величины D_p . Для технического углерода такими методами могут быть ртутная порометрия [1] или КомпАС (комплексного анализа саж) [3]. Первый из них основан на измерении объема вдавливаемой под высоким давлением (>100 МПа) в первичные агрегаты ртути. Второй – на заполнении

внутриагрегатного пространства пироуглеродом, который образуется на поверхности т.у. в результате термического ($\sim 800-1000^\circ\text{C}$) разложения углеводородов в газовой фазе [4]. При определении V_p по методу КомпАС принято, что плотности технического углерода и пироуглерода одинаковы и равны 1.8 г/см^3 .

Таблица 1. Сопоставление результатов определения объема и диаметра пор для различных марок технического углерода различными методами.

Марка Т.у	V_p Hg, $\text{см}^3/\text{г}$	ДБФ, мл/г	V_p КомпАС, $\text{см}^3/\text{г}$	V_p КомпАС/ V_p Hg	ДБФ- V_p Hg, $\text{см}^3/\text{г}$	Число касаний (n)	Диаметр пор (D_p), нм
1	2	3	4	5	6	7	8
N 110	0.615	0.994	0.83	1.355	0.379	4.5	38.5
N 219	0.504	0.768	0.61	1.213	0.264	5.3	33.3
N 220	0.628	1.009	0.83	1.327	0.381	4.5	45.0
N 242	0.755	1.277	1.00	1.325	0.522	4.2	54.1
N 326	0.502	0.704	0.58	1.151	0.202	5.4	40.8
N 330	0.651	0.933	0.80	1.229	0.282	4.6	56.5
N 347	0.809	1.221	1.00	1.236	0.412	4.2	69.8
N 550	0.797	1.268	1.11	1.394	0.471	4.0	151.5
N 650 VH	0.912	1.35	1.17	1.279	0.438	3.9	200.0
N 660	0.69	0.934	0.91	1.320	0.244	4.3	171.4
N 762	0.497	0.673	0.61	1.230	0.176	5.3	111.1
Среднее значение				1.278			
Стандартное отклонение				0.073			

Величины удельных объемов пор, найденных названными методами, представлены в табл. 1. Пустоты внутри агрегатов технического углерода имеют тот же порядок, что и размер его частиц – это $\sim 15-300$ нм. Их сопоставление показывает, что V_p , установленные по методу КомпАС, во всех случаях превышают соответствующие значения V_p определенные по ртутной порометрии в среднем по всем маркам т.у. приблизительно на 28%, а стандартное отклонения составляет $\sim 0,073$, т.е. результаты получаются вполне предсказуемыми, а значит приемлемыми для расчетов.

Обратим внимание на шестую колонку табл. 1. В ней представлена разность между значениями объемов пор, найденных по адсорбции ДБФ и методом ртутной порометрии. Здесь можно выделить группы, состоящие из марок технического углерода, имеющих одинаковую дисперсность, но разный уровень структурности: N 219-N 220-N 242; N 326-N 330-N 347; N 660-N 650 VH. Видно, что по мере повышения уровня структурности т. у., увеличивается разность между объемом, адсорбированного техническим углеродом ДБФ и объемом пор определенным по ртутной порометрии.

Следовательно, разница между марками т.у., одной дисперсности, состоит в плотности упаковки частиц в объеме первичных агрегатов, что отражается в конфигурации, которая у т.у. с повышенной структурностью имеет более рыхлый, разветвленный характер. В процессе насыщения т.у. ДБФом такие разветвленные агрегаты в пространстве укладываются не так плотно, как те, которые имеют меньший объем пор. Из этого следует, что по адсорбции ДБФ невозможно четко определить, какая его часть поглощается собственно агрегатами т.у., а какая межагрегатным пространством. Отличие между марками т.у. различного уровня структурности, можно проиллюстрировать рис. 1, где изображены модели агрегатов, состоящих из одинакового количества шаров, имеющих разную плотность их упаковки. Аналогичные выводы можно получить, анализируя данные по объему пор, найденных и по методу КомпАС. Поэтому далее для расчетов и при анализе результатов используются показатели, найденные по методу КомпАС. Оценить насколько плотно частицы располагаются в структуре агрегатов можно определив число касаний (n) каждой частицы с соседними. Для этого пористые

тела, имеющие глобулярное строение, в частности технический углерод, представляются моделями соприкасающихся шаров, объем пустот ($V_{\text{п}}$) между которыми равен экспериментальному.

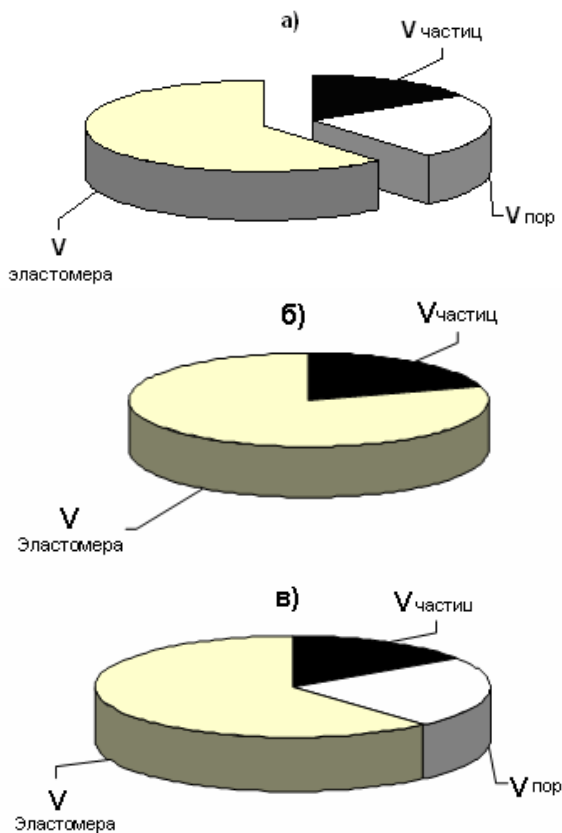


Рис. 2 Схема вариантов совмещения агрегатов т.у. и эластомера

- а) исходное состояние объемов смешиваемых компонентов: $V_{\text{э}}$ – объем эластомера с ингредиентами, $V_{\text{ч}}$ – объем частиц, $V_{\text{п}}$ – объем пор, $V_{\text{ч}} + V_{\text{п}}$ – объем агрегатов;
 б) 100% заполнение $V_{\text{п}}$, общий объем смеси равен $V_{\text{э}} + V_{\text{ч}}$;
 в) $V_{\text{п}}$ не заполнен и объем смеси станет равным $V_{\text{э}} + V_{\text{ч}} + V_{\text{п}}$.

Располагая данными по объему пор внутри агрегата, представляя его моделью [5] совокупности соприкасающихся шаров, имеющих размер частиц т.у., можно вычислить число касаний (n) каждого шара с соседними. Зависимость между $V_{\text{п}}$ и n определена аналитическим выражением $V_{\text{п}}/V_{\text{ч}} = (n^2 - n)/(n - 2)^2 - 1$ (1) где: $V_{\text{п}}$ – объем пор агрегата; $V_{\text{ч}}$ – объем частиц т. у.

Обозначив для упрощения $S_k = V_{\text{п}}/V_{\text{ч}}$, из (1) получим:

$$n = (3 + 4 \cdot S_k + (9 + 8 \cdot S_k)^{0.5}) / (2 \cdot S_k) \quad (2)$$

Поверхность частиц $A_{\text{ч}} = V_{\text{ч}}/D_{\text{ч}}$, пор – $A_{\text{п}} = V_{\text{п}}/D_{\text{п}}$. Можно допустить, что $A_{\text{п}}$ и $A_{\text{ч}}$ примерно равны. Тогда $V_{\text{ч}}/D_{\text{ч}} = V_{\text{п}}/D_{\text{п}}$, или $D_{\text{п}} = D_{\text{ч}} \cdot S_k$ (3)

Таким образом, при одинаковой дисперсности частиц т.у. $D_{\text{п}}$ в них тем шире, чем больше $V_{\text{п}}$. Расчетные данные по n и $D_{\text{п}}$ представлены в 7 и 8 столбцах табл. 1. Судя по показателю n , агрегаты представляют собой довольно компактные упаковки частиц, называемых первичными агрегатами т.у., а не цепочечные образования.

Имеющиеся в табл. 1 данные по диаметрам внутриагрегатных пор указывают, что они, в особенности у высокоактивных типов т.у., являются довольно узкими, исчисляемыми несколькими десятками нанометров ($\sim 30-70$ нм). Прежде чем приступить к анализу влияния этого показателя на свойства резиновых смесей и вулканизатов, необходимо выяснить, в какой мере внутренний объем агрегатов, может быть заполнен эластомером.

Критерием оценки степени занятости внутреннего объема агрегатов может служить показатель плотности резины (ρ). Его, с одной стороны, можно рассчитать, зная состав и плотность компонентов резиновой смеси, а с другой – определить экспериментально по образцу резины, как отношению её массы к объему. При этом подразумевается, что масса компонентов и их соотношение у вулканизата в процессе его получения остается неизменной, в то время как величина объема может оказаться переменной в диапазоне, ограниченном двумя крайними положениями – 100% заполненностью внутриагрегатного пространства эластомером и – нулевой. Подобные ситуации а) и б) схематически изображены на рис. 2. Например, относительно вулканизата на основе каучука SE SLR-400 (ДССК), наполненного 50 мас.ч. т.у. марки N220. По рецептуре суммарная масса смеси без наполнителя составляет 108 г, а общий объем компонентов – 109.57 см³. Расчетная плотность резины без наполнителя, в этом случае, будет равна $108/109.57 = 0.986$ г/см³. При введении в эластомер 50 мас.ч. т.у. масса композиции составит $108+50 = 158$ г, объем в варианте а) $109.57+50/1.8$ см³, а $\rho = (108+50)/(109.57+50/1.8) = 1.150$ г/см³. По варианту б) масса останется прежней, однако объем за счет пустот в агрегатах увеличится на $0.83 \cdot 50 = 41.5$ см³ (см. табл. 1, колонка 4), а расчетная плотность уменьшится до 0.883 г/см³. Таким образом, по расчетам для вулканизата с наполнением 50 масс.ч. т.у. марки N 220 диапазон гипотетически возможного изменения плотности составляет $0.883 - 1.150$ г/см³.

Экспериментально плотности вулканизатов определялись на образцах, имеющих диаметр ~ 50 мм и толщину ~ 6 мм. Образцы были изготовлены на основе различных эластомеров, наполненных разнообразными наполнителями. Среди них образцы: два без наполнителя; с инертным мелом, не имеющим пор; с малоактивным т.у. марки П803 с относительно крупными межчастичными порами ($D_n \sim 900$ нм); с высокоактивными марками т.у. N220 и П234; со специальными, применяемые для изготовления электропроводящих резин, марками т.у. ПЗ67Э, УМ66,

УМ76 и УМ85. Каждый образец резины взвешивался на аналитических весах и обмеривался при помощи штангенциркуля. По данным измерений высчитывался его объем, а по отношению массы к объему – плотность. Экспериментальные и расчетные значения плотности резин представлены в табл. 2. При их сопоставлении обнаруживается, что, в общем, между ними существенной разницы нет. Следовательно, эластомер в процессе изготовления резины (смешение, вулканизация) практически целиком заполняет межчастичные поры агрегатов т. у.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения плотности вулканизатов.

Наполнитель	Плотности вулканизатов на основе СКМС 30РП, г/см ³					
	Эксперимент				Расчет	
Без наполнит.	1.030				1.002	
Мел	Наполнение, мас.ч.					
	50		70		100	
	Экспер. 1.263	Расчет 1.240	Экспер. 1.355	Расчет 1.316	Экспер. 1.424	Расчет 1.416
П 803	Наполнение, мас.ч.					
	30		40		60	
	Экспер. 1.136	Расчет 1.107	Экспер. 1.158	Расчет 1.136	Экспер. 1.211	Расчет 1.187
П 234	1.112	1.107	1.148	1.136	1.185	1.187
SE SLR-4400 (ДССК)						
Без наполнителя	Эксперимент				Расчет	
	0.998				0.976	
N220	Наполнение, 50 мас.ч.					
	1.159				1.141	
ПЗ67	СКМС 30АРКМ15, наполнение 40 мас.ч.					
	1.151				1.125	
УМ 66	СКН-18 СМ.				1.112	
УМ 76	СКЭПТ ЭНБ				1.039	
УМ85	СКН-40 КНТ				1.155	

Ранее тема влияния факторов объема и размера пор в первичных агрегатах т.у. на основные показатели смесей и резин уже обсуждалась [6, 7]. На основе приведенных результатов, относящимся к широкому ряду преимущественно зарубежных марок т.у. общего назначения, было дано заключение, что использование факторов V_n и D_n позволяет более точно описывать, анализировать и прогнозировать свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Это подтверждается, уточняется и дополняется новыми данными, которые приводятся ниже.

Для иллюстрации на рис.3 представлены графики, отражающие зависимости логарифма удельного объемного электросопротивления вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК от содержания т.у. [8], а на рис. 4 то же, но от суммарного объема пор. Из рис. 3 видно, что для каждого типа т.у. имеется своя индивидуальная кривая. Напротив, если независимой переменной является суммарный объем пор, то точки, относящиеся к разным маркам наполнителя, группируются так, что рядом с ними можно провести единую линию $\lg \rho_v = F(V_n)$, т.е. в данном варианте обнаруживается общая для

всех поименованных марок т.у. закономерность.

В контексте обсуждения результатов изменения показателя удельного объемного электросопротивления резин необходимо рассмотреть также роль другого из вышеназванных факторов - влияния диаметра пор в межчастичном пространстве агрегатов на этот показатель. С этой целью были использованы данные показателя удельного объемного электросопротивления ряда резин на основе НК, содержащих 50 мас.ч. различных типов т.у.[10]. Из общего ряда марок т.у. были выбраны две группы: IRB6, N220, N330, N339, N375 N660 и N 115, N234, N347, N550, объем пор у которых составлял,

соответственно, 40-46 и 50-55 см³. Графики зависимостей $\lg \rho_v = F(D_n)$ изображены на рис.5. Видно, что $\lg \rho_v$ при приблизительно равных объемах пор прямо пропорционален диаметру межчастичных пор, а, следовательно, само ρ_v является его показательной функцией – $\rho_v = 10^{a \cdot D_n + b}$. Из положения прямых на плоскости следует, что для достижения определенного значения ρ_v при меньших D_n необходимо заполнить и меньший объем пор. Например, для того чтобы резины могли быть отнесены к категории электропроводящих ($\lg \rho_v < 4$) при $V_n = 40-45$ см³, D_n должен быть менее 108 нм, а при $V_n = 50-55$ см³ D_n должен быть менее 128 нм.

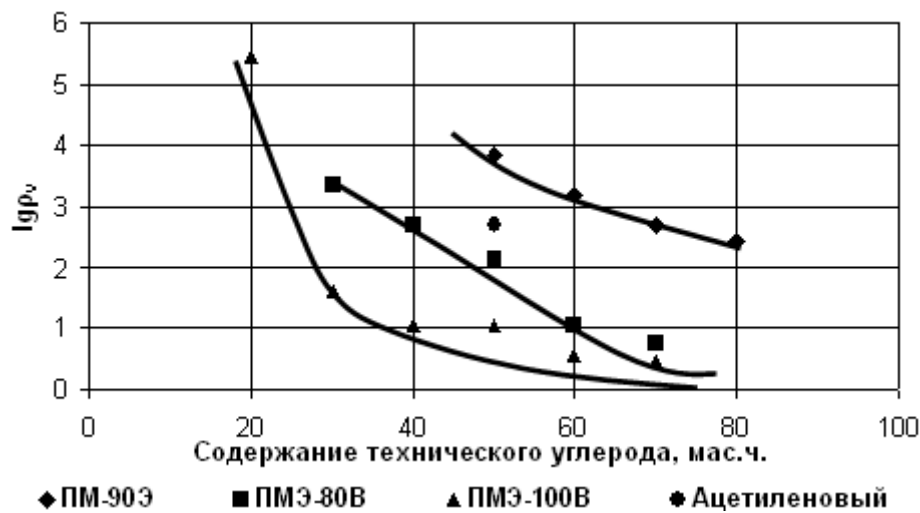


Рис. 3. Зависимость $\lg \rho_v$ объемного от содержания технического углерода.

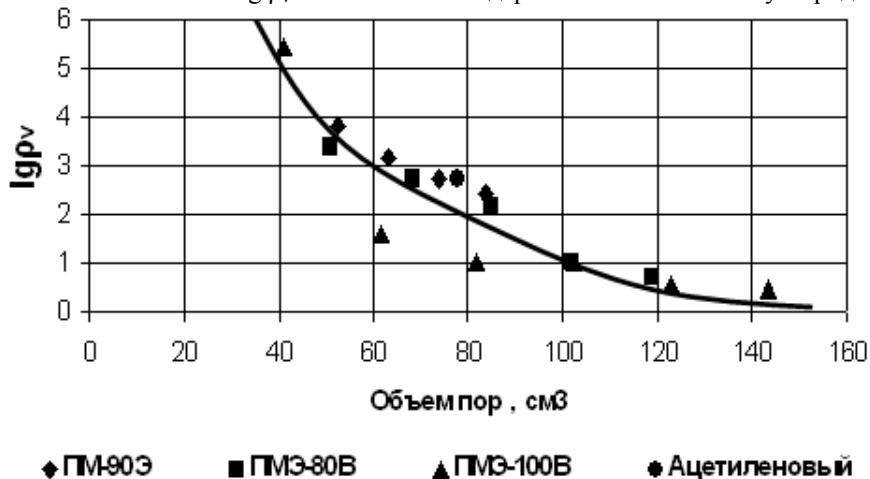


Рис. 4. Зависимость $\lg \rho_v$ от объема пор.

Здесь следует обратить внимание на тот факт, что в исходном, состоянии, до введения в каучук, все печные марки т.у. по показателю удельного объемного электросопротивления особо резко не отличаются [10, 11]. Однако не все из них в резинах способны обеспечивать $\rho_v < 10^4$ Ом · м. К ним относятся малоактивные марки т.у., которые

имеют большой размер пор. Таким образом, можно констатировать, что размер пор в агрегате т.у. играет ключевую роль в придании вулканизатам высоких электрических свойств.

Рассмотрим зависимости показателя ρ_v резин от V_n и D_n наполнителя. В качестве объектов исследования использованы резины,

содержащие как давно известную марку т.у. (ПЗ67Э), так и новые отечественные (УМ66, УМ76 и УМ85), предназначенные специально для получения электропроводящих эластомерных материалов [9].

В табл. 3 представлены определенные методом КомпАС экспериментальные и расчетные характеристики этих марок т.у. Из данных табл. 3 следует, что образцы т.у., употребляемого для изготовления электропроводящих резин, отличаются от т.у. марки

П234 высокими значениями удельной адсорбционной поверхности A_a , а новые (УМ66, УМ76 и УМ85) – еще и по внешней поверхности A_v . Кроме того, новые марки т.у. по уровню структурности, оцениваемому по значению конечной степени заполнения S_k , существенно уступают (практически в два раза) высокоструктурной марке т.у. ПЗ67Э и даже т.у. марки П234. Это отразилось на значениях n и D_p . Последний у новых марок т.у. практически в три раза меньше, чем у т.у. ПЗ67Э.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные параметры различных марок т.у.

Марка т.у.	Удельная адсорбционная поверхность A_a , м ² /г	Параметры технического углерода			Диаметр пор (D_p), нм
		Удельная внешняя поверхность A_v , м ² /г	$S_k = V_p/V_c$	Число касаний частиц в агрегате n	
П 234	105	95	1.9	4.1	67
П 367Э	150	85	3	3.5	118
УМ 66	200	115	1.4	4.7	41
УМ 76	280	135	1.6	4.4	40
УМ 85	350	145	1.7	4.3	40

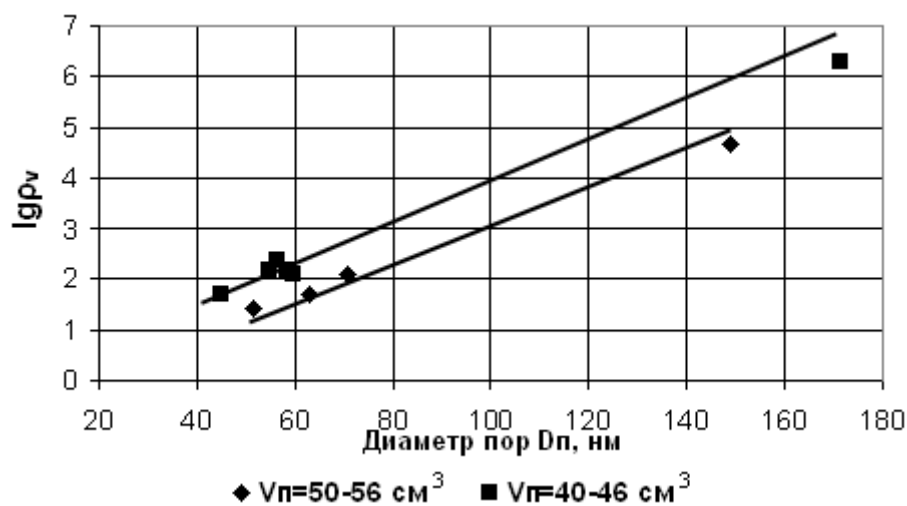


Рис. 5. Зависимости $\lg \rho_v$ от диаметра пор D_p .

На рис. 6 представлены зависимость $\lg \rho_v = F(V_p)$ для вулканизатов, изготовленных на основе каучука СКМС –30АРКМ15, содержащих 20, 30, 40 и 60 мас. ч. т.у. марок ПЗ67Э, УМ66, УМ76 и УМ85. Видно, что в отличие от рис. 4, на рис. 6 четко обозначились две кривые, одна из которых относится к т.у. марки ПЗ67Э с размерами пор 118 нм, а другая к т.у. марок УМ66, УМ76 и УМ85 с размером пор 40 нм. Это показывает, что влияние размера пор на ρ_v резин не менее значительно, чем показатель структурности т.у. Аналогичные закономерности прослеживаются у вулканизатов, полученных на основе других видов каучуков – СКН-18СМ, СКН-40КНТ и СКЭПТ ЭНБ.

В тоже время очевидно и то, что изменение удельной адсорбционной поверхности в пределах от 200 до 350 м²/г для

т.у. марок УМ66, УМ76 и УМ85 (табл. 3) никакого существенного влияния на значение удельного объемного электросопротивления не оказывает.

Выводы

1. Методами ртутной порометрии и КомпАС установлено, что первичные агрегаты печного т.у. представляют собой системы из плотно упакованных в пространстве глобулярных частиц. Рост плотности их упаковки в первичных агрегатах снижает уровень структурности т.у.

2. Сравнение расчетной и экспериментальной плотности резин показывает, что внутреннее пространство агрегата т.у. заполняется в процессе смешения и вулканизации эластомером практически целиком.

3. Показано, что объем и размеры пор агрегата т.у. являются ключевыми факторами, определяющими удельное объемное электро-сопротивление резин. Использование в качестве факторов объема и диаметра пор агрегата т.у. позволяет более точно

описывать, анализировать и прогнозировать электрические характеристики резин.

4. Высокими электрическими характеристиками могут обладать резины, наполненные активными марками как высокоструктурного, так и низкоструктурного т.у.

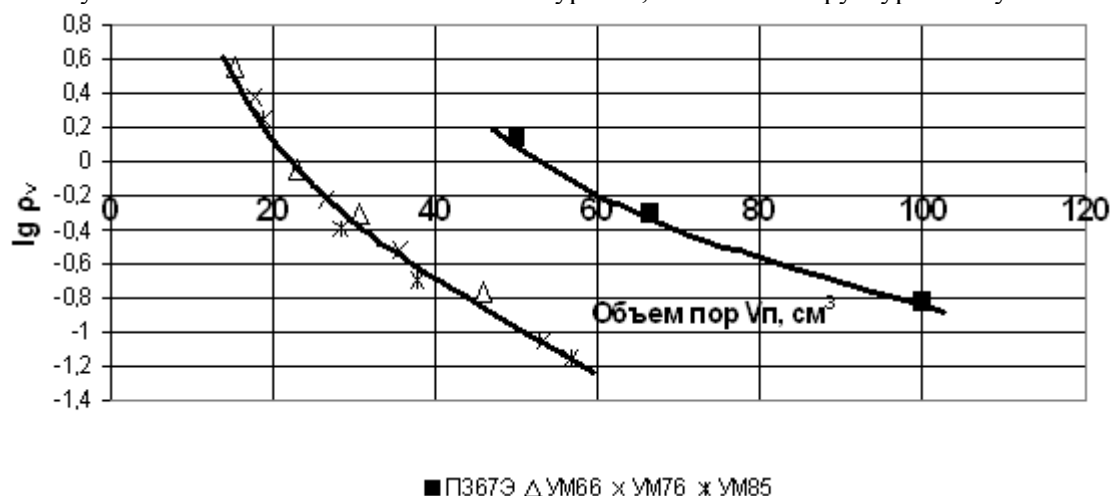


Рис. 6. Зависимости $\lg \rho_v$ резин на основе СКСМ-30АРКМ15 от V_p .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Moskau, L. Caracterisation de la Structure du noir de carbon a L'aide du porosimetre a mercure / L. Moskau, S. Lub, O. K. F. Bussenmarer // Revue generale du caoutchoucs et platiques. – 1971. – V. 48, № 1. – P. 33–36.
2. Nelson, J. R. (RCA Laboratorium). Morphology of electrically conductive grades of carbon black / J. R. Nelson, W. K. Wissing. // Carbon. – 1986. – v. 24, № 2. – P. 115–121.
3. Песин, О. Ю. Метод комплексного анализа саж (КомпАС) и перспективы его использования / О. Ю. Песин, Р. И. Эстрин // Химия твердого топлива. – 1997. – № 3. – С. 14–29.
4. Теснер, П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы / П. А. Теснер. – М. : Химия, 1972. – 136 с.
5. Карнаухов, А. П. Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения / А. П. Карнаухов // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. X11, вып.4. – С.1025–1033, вып.5. – С. 1235–1242.
6. Эстрин, Р. И. Взаимосвязь между структурными показателями технического углерода и свойствами резиновых смесей и вулканизаторов / Р. И. Эстрин, О. Ю. Песин // Каучук и резина. – 1994. – № 4. – С.12–162.
7. Эстрин, Р. И. Объем и размеры пор в первичных агрегатах технического углерода как аргументы при исследовании свойств резиновых смесей и вулканизаторов / Р. И. Эстрин // Проблемы и резинокордных композиций : докл. 14 Симпозиум, Москва, Россия, 10 авг. – 16 авг. 1999. – Москва, 1999. – С. 32–33.
8. Применение печного электропроводящего технического углерода в рецептуре медицинских антистатических резин / С. С. Большакова [и др.] // Получение и свойства электропроводящего технического углерода : сб. научных трудов ВНИИТУ, М. – 1981. – Вып. 4. – С.105–112.
9. Новые марки электропроводящего технического углерода для эластомерных композиционных материалов / Н. Я. Овсяников, А. Е. Корнев, В. Н. Карелина, К. А. Степанов // Каучук и резина. – 2004. – № 3. – С.35–37.
10. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М. : Химия, 1968. – 216 с.
11. Криков, В. С. // Электропроводящие полимерные материалы / В. С. Криков, Л. А. Колмакова. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 176 с.