

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА В МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА С ПОКАЗАТЕЛЯМИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН

Л.А. Ковалева, аспирант, Н.Я. Овсянников, доцент,

*Р.И. Эстрин, старший научный сотрудник А.Е. Корнев, профессор

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башикова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kovaleva-85@mail.ru

Установлено влияние морфологических характеристик технического углерода на предельное напряжение сдвига в его модельных дисперсиях в дибутилфталате. Показана возможность прогнозирования ряда свойств резиновых смесей и резин с помощью показателя предельного напряжения сдвига.

The influence of morphological characteristics of carbon black on the critical shear stress in its model dispersions in dibutyl phthalate was established. The possibility of forecasting the properties of a number of rubber mixtures and rubbers by means of the critical shear stress was shown.

Ключевые слова: технический углерод, резина, электропроводность, модельная дисперсия, предельное напряжение сдвига, суммарное число контактов

Key words: carbon black, rubber, conductivity, model dispersion, critical shear stress, summary quantity of contacts.

Введение

Для большинства эластомеров удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) составляет $10^{11} - 10^{14}$ Ом·м. Однако на их основе можно изготавливать эластичные электропроводящие материалы путем введения в эластомерную матрицу наполнителей с высокой электрической проводимостью, способных образовывать непрерывную токопроводящую структуру. Наиболее широкое применение для этой цели находят печные марки технического углерода с комплексом специальных физико-химических свойств [1].

К настоящему времени накоплен значительный объем информации о влиянии различных факторов на электрические свойства резин, важными из которых являются: содержание и тип наполнителя, тип эластомерного связующего, тип пластификаторов, технологические и технические параметры их изготовления и эксплуатации. Однако решающее влияние на уровень электропроводности эластомерных композиций оказывают морфологические характеристики технического углерода: дисперсность, удельная адсорбционная поверхность, структурность и пористость частиц.

При различных степенях наполнения техническим углеродом в резинах формируются определенные углерод-эластомерные структуры, непосредственное исследование которых в резинах, представляющих собой многокомпонентные гетерогенные системы, связано с большими трудностями. Определение методом подбора содержания технического углерода, при котором формируется развитая пространственная углерод-эластомерная структура, сопряжено с необходимостью проведения большого числа

экспериментов, что является весьма длительным и трудоемким процессом. Поэтому целесообразно в качестве моделей наполненных эластомеров использование концентрированных дисперсий технического углерода в низкомолекулярной жидкости [2].

Преимущество моделей заключается в том, что, представляя объект в форме, отличной от его реального состояния, они делают более понятной общую структуру исследуемого объекта, позволяют вскрыть важные причинно-следственные связи между строением технического углерода и свойствами резиновых смесей и резин.

Предлагаемые в данной статье результаты получены с применением в качестве дисперсионной среды дибутилфталата (ДБФ), который широко используется для анализа технического углерода. В качестве среды он относительно безопасен в силу своей малой летучести.

Материалы и методы исследования

Исследования структурно-механических характеристик модельных дисперсий проводились с помощью конического пластометра Ребиндера. Метод основан на изменении упругой силы сопротивления погружению металлического конуса в дисперсию технического углерода в зависимости от его содержания в низкомолекулярной жидкости или растворе каучука [3]. Дисперсии технического углерода в ДБФ общей массой 90г смешивали в течение 8 мин в мешалке закрытого типа с дисковой лопастью. В качестве привода мешалки использовался станок, обеспечивающий вращательное (1400 об/мин) и возвратно-поступательное движение рабочего органа – ротора.

Способность технического углерода к структурообразованию оценивали по значению предельного напряжения сдвига (P_{mo}) в дисперсиях с различным содержанием технического углерода в ДБФ:

$$P_{mo} = k_a \cdot \frac{F_i}{h_i^2} \quad (1)$$

где $k_a = 0.42$ – постоянная конуса; F_i – величина силы, действующей на конус, кг; h_i – глубина погружения конуса при данной нагрузке, м.

Объектами исследования являлись печные марки технического углерода общего назначения (П234, П514, П803) и специальные марки технического углерода (П367Э, УМ66, УМ76, УМ85), придающие резинам электропроводность. Для определения показателей резиновых смесей и резин, содержащих различное количество технического углерода перечисленных марок, на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160

по стандартным рецептурам изготавливали резиновые смеси с использованием в качестве эластомерной основы каучука общего назначения СКМС-30 АРК. Изученные марки технического углерода отличаются друг от друга размером частиц, формой их агрегатов и рядом других физико-химических показателей. В табл. 1 представлены основные характеристики исследованных марок технического углерода, полученные с помощью метода Комплексного анализа саж (КомпАС) [4].

Метод КомпАС позволяет получать комплекс объективной информации об удельной поверхности (адсорбционной – A_a и внешней – A_e) и уровне структурности, оцениваемой по конечной степени заполнения пористого агрегата технического углерода пироуглеродом $S_k = V_n/V_q$, где V_n – объем пор агрегата, V_q – объем частиц технического углерода.

Таблица 1. Основные характеристики исследованных марок технического углерода.

Показатель	Марка технического углерода						
	УМ66	УМ76	УМ85	П367Э	П234	П514	П803
Средний диаметр частиц, нм	29.0	24.7	23.0	39.2	35.1	74.1	245.1
Удельная адсорбционная поверхность A_a , м ² /г	200	280	350	150	105	45	14.4
Удельная внешняя поверхность A_e , м ² /г	115	135	145	85	95	45	13.6
Абсорбция ДБФ, см ³ /100г	95	105	115	153	103	103	95
$S_k = V_n/V_q$	1.4	1.6	1.7	3.0	1.9	2.1	2.0

Результаты и их обсуждение

Зависимость предельного напряжения сдвига от содержания технического углерода изученных марок в модельных дисперсиях представлены на рис. 1.

Каждой кривой отвечает участок, для которого характерно резкое увеличение сопротивления сдвига в модельных дисперсиях технического углерода, что связано с началом формирования развитой пространственной структуры наполнителя в дибутилфталате. Концентрация технического углерода, при которой это происходит, зависит от морфологических характеристик наполнителя. Чем выше дисперсность и структурность технического углерода, тем ниже его концентрация, необходимая для образования развитой пространственной структуры в дисперсии, что отражено в полученных зависимостях. Кривые, полученные для высокодисперсных и низкоструктурных марок УМ66, УМ76, УМ85 и высокоструктурной, но среднedisперсной марки П367Э располагаются в области более низких значений содержания технического углерода, в то время как для остальных марок, по мере уменьшения степени их дисперсности,

кривые смещены в область более высоких концентраций наполнителя. Таким образом, содержание технического углерода, при котором в дисперсии начинается формирование развитой структуры наполнителя для специальных марок технического углерода находится в интервале [20 ÷ 30] масс.ч., для марки П234 – [40 ÷ 50] масс.ч., для марки П514 – [50 ÷ 60] масс.ч. и для марки П803 – [80 ÷ 90] масс.ч.

Из рис. 1 также видно, что при одинаковом наполнении дисперсий значения предельного напряжения сдвига для электропроводных марок технического углерода УМ76 и П367Э практически совпадают, несмотря на резкие различия в их морфологических характеристиках: технический углерод УМ76 превосходит П367Э по значениям удельной адсорбционной A_a и внешней A_e поверхностей в 2 и 1,6 раза соответственно, но имеет в 1,5 раза меньшее значение S_k (меньшую структурность) и меньший объем агрегатов. Следовательно, влияние на величину предельного напряжения сдвига высокой дисперсности технического углерода УМ76 сопоставимо влиянию высокой структурности технического углерода П367Э.

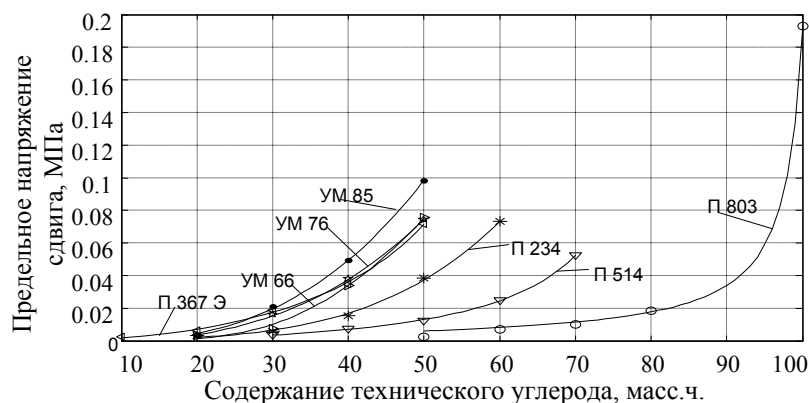


Рис. 1. Зависимости предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях от содержания технического углерода различных марок.

Таким образом, основными морфологическими факторами, влияющими на величину P_{m0} в модельных дисперсиях технического углерода в ДБФ, являются дисперсность и объём агрегатов технического углерода, характеризующий его структурность. От последнего зависит плотность упаковки агрегатов в объёме дисперсионной среды, мерой которой может служить объёмная концентрация агрегатов (C) и число контактов (n) каждого агрегата с соседними агрегатами:

$$C = \frac{V_{агр}}{V_{общ}} = \frac{V_{ч} + V_n}{V_{ч} + V_{ДБФ}} = \frac{\frac{M}{\rho_{ту}} + \frac{M \cdot S_k}{\rho_{ту}}}{\frac{M}{\rho_{ту}} + \frac{100}{\rho_{ДБФ}}} = \frac{\frac{M}{\rho_{ту}} \cdot (1 + S_k)}{\frac{M}{\rho_{ту}} + \frac{100}{\rho_{ДБФ}}}, \quad (2)$$

где C – объёмная концентрация агрегатов; $V_{агр}$ – объём агрегатов в навеске, м^3 ; $V_{общ}$ – общий объём системы, м^3 ; $V_{ч}$ – объём частиц технического углерода, м^3 ; V_n – объём пор агрегата, м^3 ; $V_{ДБФ}$ – объём дибутилфталата в дисперсии, м^3 ; M – масса навески технического углерода, кг; $\rho_{ту} = 1800 \text{ кг/м}^3$ – плотность технического углерода; S_k – конечная степень заполнения пористого пространства агрегата технического углерода пироуглеродом; $\rho_{ДБФ} = 1050 \text{ кг/м}^3$ – плотность дибутилфталата; 100 – масса дибутилфталата, кг.

Для количественной оценки числа контактов каждого агрегата с соседними агрегатами можно воспользоваться моделью, представляющей каждый агрегат в виде шара, внутри которого находятся соприкасающиеся частицы одинакового диаметра, характерного для каждой марки технического углерода. Применительно к такой модели зависимость концентрации шаров (агрегатов) в общем объёме системы ($V_{общ}$) от n выразится формулой [5]:

$$C = \frac{V_{шаров}}{V_{общ}} = \frac{(n-2)^2}{n^2 - n}, \quad (3)$$

где $V_{шаров} = V_{агр}$ – общий объём агрегатов в системе, м^3 ; $V_{общ} = V_{ч} + V_{ДБФ}$ – общий объём системы, м^3 ; n – число контактов каждого агрегата с соседними агрегатами.

Решив уравнение (3) относительно n , получим:

$$n = \frac{4 - C + (C^2 + 8 \cdot C)^{0.5}}{2 \cdot (1 - C)}. \quad (4)$$

Зная массу навески технического углерода (M), по формуле (2) можно вычислить объёмную концентрацию агрегатов в навеске и, используя формулу (4), найти число контактов каждого агрегата с соседними агрегатами.

Зависимость предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях различных марок технического углерода от числа контактов каждого агрегата с соседними агрегатами представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что для каждой из исследованных марок технического углерода, несмотря на ряд принятых допущений, зависимость $P_{m0} = f(n)$ является линейной, т.е. с увеличением числа контактов каждого агрегата с соседними агрегатами предельное напряжение сдвига в модельных дисперсиях увеличивается.

Прямые, принадлежащие различным маркам технического углерода, расположены под разными углами относительно оси абсцисс, причём, чем выше дисперсность наполнителя, тем круче поднимается прямая $P_{m0} = f(n)$ с увеличением числа контактов. Такое положение прямых на координатной плоскости обусловлено не только числом контактов каждого агрегата с соседними агрегатами, но также и количеством самих контактирующих агрегатов ($N_{агр}$), т.е. общим количеством контактов в системе $KK = N_{агр} \cdot n$. Рассматривая агрегаты различных марок технического углерода состоящими из одинакового количества частиц с характерным для каждой марки диаметром,

получаем, что количество таких контактирующих агрегатов тем больше, чем выше дисперсность технического углерода. Так как марки технического углерода серии УМ являются

высокодисперсными, то они обеспечивают высокое количество контактов (KK) и, соответственно, высокое напряжение сдвига в модельных дисперсиях.

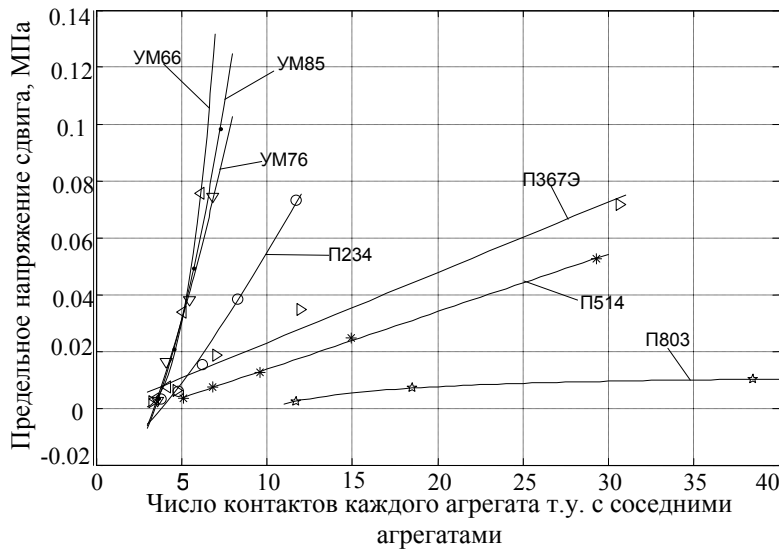


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях от числа контактов каждого агрегата технического углерода с соседними агрегатами.

В работе [6] показана возможность использования объединенного дисперсно-структурного параметра KK для анализа и прогнозирования электрических свойств резин. Следовательно, между величиной предельного напряжения сдвига и электропроводностью резин должна быть функциональная зависимость. Возможно также, могут быть аналогичные зависимости между P_{m0} и другими характеристиками резиновых смесей и резин.

Для подтверждения этого предположения на рис. 3 и 4 приведены зависимости минимального крутящего момента (определенный согласно реограммам, описывающим кинетику вулканизации резиновых смесей), минимальной вязкости резиновых смесей по Муни, напряжения

при удлинении 300% и электрической проводимости ($1/\rho_v$) резин, содержащих технический углерод УМ76, от P_{m0} в модельных дисперсиях наполнителя в ДБФ.

Из приведенных иллюстраций видно, что между P_{m0} дисперсий и всеми исследованными характеристиками резиновых смесей и резин обнаружена линейная зависимость, т.е. по мере увеличения предельного напряжения сдвига они возрастают.

С помощью программы TABLE CURVE 2D были получены уравнения, наилучшим образом описывающие представленные зависимости, а также рассчитаны критерии качества моделей, которые представлены в табл. 2.

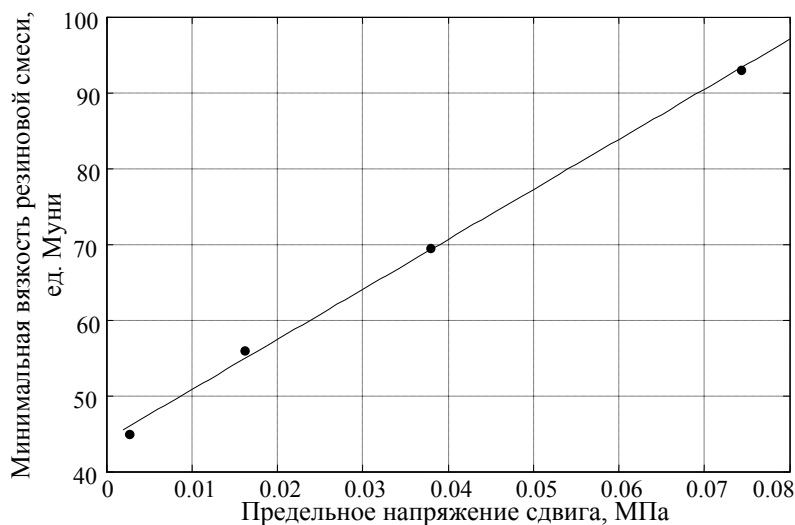


Рис. 3. Зависимость минимальной вязкости резиновых смесей по Муни от предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях технического углерода УМ76 в ДБФ.

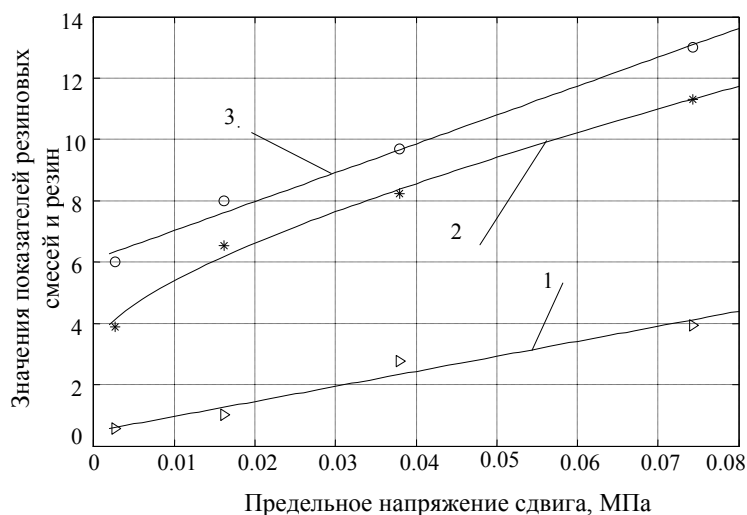


Рис. 4. Зависимости характеристик резиновых смесей и резин от предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях технического углерода УМ76 в ДБФ:

1 – электрическая проводимость ($1/\rho_v$), $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$; 2 – напряжение при удлинении 300 %, МПа;
3 – минимальный крутящий момент, дНм.

Таблица 2. Критерии качества моделей, описывающих зависимость характеристик резиновых смесей и резин от величин P_{m0} .

Характеристика	R^2	S	F
Минимальный крутящий момент, дНм	0.990	0.370	190.5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	0.993	0.321	279.7
Минимальная вязкость, ед. Муни	0.998	1.067	1123.7
$1/\rho_v$, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	0.963	0.370	51.75

где R^2 – коэффициент детерминации (квадрат коэффициента корреляции между экспериментальными и рассчитанными значениями исследуемого показателя); S – стандартная ошибка; F – критерий Фишера [7].

По величинам стандартной ошибки и критерия Фишера, приведенным в табл. 2, можно судить об адекватности предложенной модели. Согласно полученным данным показатель критерия Фишера имеет весьма высокие значения, а стандартная ошибка невысока, из чего следует, что показатель предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях может быть использован для прогнозирования

некоторых характеристик реальных резиновых смесей и резин.

Заключение

Таким образом, установлена взаимосвязь величины предельного напряжения сдвига в модельных дисперсиях с рядом свойств резиновых смесей и резин, что дает возможность использовать величину P_{m0} для прогнозирования их технологических, физико-механических и электрических показателей.

Показано, что при одинаковом наполнении значения P_{m0} для электропроводных марок технического углерода УМ76 и ПЗ67Э практически совпадают несмотря на резкие различия в их морфологических характеристиках. Это делает возможным замену технического углерода ПЗ67Э на УМ76 в рецептурах электропроводящих резин.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 гг.

(Госконтракт № 14.740.11.0417 от 20.09. 2010 г.)

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Корнев А.Е., Овсянников Н.Я., Оськин В.М. Электропроводящие резины со стабильными электрическими характеристиками // Каучук и резина. 2000. № 6. С. 28–32.
3. Оськин В.М. Создание электропроводящих резин с повышенной стабильностью эксплуатационных свойств : дис. ... канд. техн. наук. – М., 1989. 181 с.
4. Песин О.Ю., Эстрин Р.И. Метод комплексного анализа саж (КомпАС) и перспективы его использования // Химия твердого топлива. 1997. № 3. С. 14–29.
5. Эстрин Р.И. Информационные возможности метода комплексного анализа саж // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4 (11). С. 92–101.
6. Эстрин Р.И., Овсянников Н.Я., Корнев А.Е., Ковалева Л.А. Влияние особенностей структурных параметров печных марок технического углерода на электрические характеристики резины // Каучук и резина. 2010. № 3. С. 24–27.
7. Агаянц И.М. Справочник статистических решений. Методические указания для выполнения магистерских диссертаций. – М.: ИПЦ МИТХТ, 2007. 79 с.