

УДК 541.64:539.3:537.3

ВЛИЯНИЕ РАСТЯГИВАЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ РЕЗИН

© 1994 г. Дж. Н. Аиели, Л. М. Хананашвили

Тбилисский государственный университет

380028 Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 1

Поступила в редакцию 11.05.93 г.

Исследована природа электропроводности кремнийорганических саженаполненных резин при растягивающих деформациях. Показано, что изменение удельного объемного сопротивления при больших деформациях определяется микроструктурой материала, формирование которой существенно зависит от типа и содержания наполнителя. Установлено, что увеличение чувствительности электропроводящих резин к деформации возможно при использовании смеси полимеров с различной вязкостью, обладающих различным средством к наполнителю. Повышение стабильности и тензочувствительности при малых деформациях силиконовых резин достигается подбором оптимального содержания растворителя в полимерном композите.

Известно, что система электропроводящих частиц в наполненных полимерных композитах находится во взаимодействии с полимерной матрицей [1]. В связи с этим изменение геометрических размеров изделий из указанных материалов в определенной мере влияет на конфигурацию частиц токопроводящего наполнителя и соответственно на удельное объемное электрическое сопротивление материала ρ_V . В ряде работ [2 - 4] отмечается, что при сжатии или растяжении токопроводящих резин, полученных на основе каучуков общего назначения (некремнийорганического происхождения), ρ_V заметно меняется в зависимости от величины деформации, а также типа наполнителя.

В настоящей работе исследована природа изменения электропроводности резин на основе кремнийорганических каучуков и технического углерода при воздействии механических нагрузок. Важность такого исследования обусловлена возможностью использования резистивных датчиков механических деформаций на основе токопроводящих резин в измерительной технике.

Исследования в условиях больших деформаций (относительное удлинение при растяжении менялось в пределах $0 < \epsilon < 150\%$) проводили с применением образцов в виде лопаток, вырезанных из пластин резины по соответствующему стандарту (ГОСТ 270-75). Образцы получали из полидиметилметилвинилсилоксана марки СКТВ ($M = 4.0 \times 10^5$), наполненного техническим углеродом марки П357Э, концентрацию которого варьировали в широком интервале. В отдельных случаях в качестве ингредиента применяли олигомерный полидиметилсилоксан марки СКНТ ($M = 2.5 \times 10^4$). Способы получения токопроводя-

щих силиконовых резин описаны в работах [5, 6]. Образцы испытывали на разрывной машине фирмы "VEB-Rauenstein" (Германия). При этом регистрировали механическую нагрузку в процессе деформации материала при постоянной скорости растяжения 5 мм/с. Токопроводящие электроды включали в мостовую схему с самопищущим прибором. Разброс значений ρ_V не превышал 3%. Опыты при малых деформациях ($\epsilon < 0.1\%$) проводили посредством тарировочной балки (консоли равного сопротивления). Нагружение балки проходило ступенями до уровня деформации 0.1%. На каждой ступени нагружения и разгрузки оценивали относительное изменение сопротивления $\Delta R/R$, вызванное деформацией. Все опыты проводили в одно- и многократном циклическом режиме (растяжение-сжатие, нагрузка-разгрузка).

Опыты показали, что при больших деформациях на характер зависимости $\rho_V - \epsilon$ существенно влияет содержание наполнителя. Так, у композита, содержащего 40 мас. ч. технического углерода (композит К1), при растяжении кривая проходит через максимум и при дальнейшем увеличении деформации монотонно снижается, тогда как в случае композитов, содержащих 50 и 60 мас. ч. наполнителя (композиты К2 и К3 соответственно) удельное сопротивление монотонно повышается (рис. 1).

Проведенные зависимости можно объяснить на основе цепочечной модели проводимости электропроводящих композиций, согласно которой проводящая система, составленная из частиц наполнителя, "взвешена" в массе полимера [1]. Изменения конформации макромолекул при деформации играют роль "выключателей" или "переключателей" углеродных цепочек частиц в масse

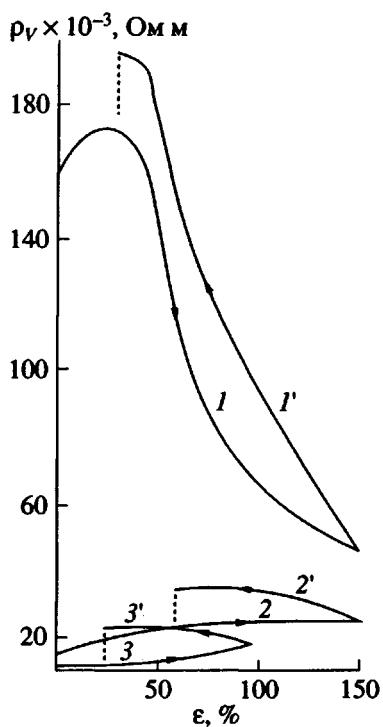


Рис. 1. Зависимость $\rho_V - \epsilon$ при растяжении и сжатии для композитов K1 (1, 1'), K2 (2, 2') и K3 (3, 3').

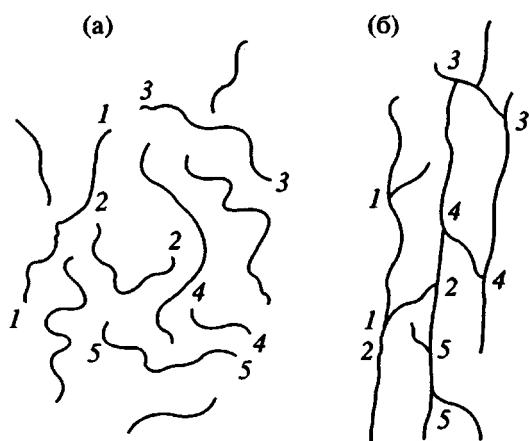


Рис. 2. Схема образования проводящей системы до (а) и после (б) растяжения токопроводящей резины. Пояснения в тексте.

каучуковой матрицы. Можно предположить, что фактором, определяющим электропроводность в процессе деформации резин, является изменение микроструктуры материала.

На начальной стадии деформации вследствие растяжения полимерных цепей происходит разрушение проводящей системы. Разрыв отдельных ее участков вызывает сокращение числа проводящих цепей в направлении растяжения и вследствие этого – увеличение ρ_V . При дальней-

шем росте деформации в материале могут протекать противоположные процессы. При растяжении площадь поперечного сечения образца уменьшается, в результате чего повышается плотность вытянутых макромолекул и твердость материала на этом участке [7]. Ориентирование макромолекул при этом будет способствовать образованию новых проводящих цепей не только в направлении растяжения, но и в поперечном сечении материала путем замыкания случайно ориентированных в пространстве углеродных цепочек (рис. 2).

Таким образом, при растяжении резины протекают два конкурирующих процесса – разрушение и образование проводящих цепей. Изменение ρ_V материала зависит от того, какой из этих процессов превалирует.

В начале растяжения материала со сравнительно низкой концентрацией наполнителя (К1) доминирует процесс разрыва продольных проводящих цепей (ρ_V возрастает). По мере повышения деформации и постепенного сближения в поперечном направлении частиц углерода возрастает вероятность образования поперечных цепочек, что может привести к снижению ρ_V (рис. 1).

При растяжении образцов К2 и К3 вследствие более высокой концентрации наполнителя вероятность образования в них новых поперечных цепочек мала (в исходном материале уже имеется развитая проводящая сеть). В данном случае преобладает процесс деструкции проводящей системы в результате разрыва продольных проводящих цепей, определяющих электропроводность образца. Этот процесс более ярко выражен в материале с большей концентрацией наполнителя (К3). Горизонтальные участки кривых для образца К2, по-видимому, соответствуют равной вероятности протекания процессов деструкции и образования проводящих цепей. Можно считать, что в определенном диапазоне деформаций ρ_V не зависит от величины деформации.

При сжатии образцов ρ_V сначала возрастает, а достигнув максимума, снижается до определенных значений. Увеличение в начале сжатия можно объяснить деструкцией проводящих цепей в результате разупорядочения макромолекул. При этом в системе, согласно принципу Ле Шателье, протекают процессы, ослабляющие эффект внешнего воздействия, в результате которого внутренние механические напряжения ослабляются путем перехода более упорядоченной системы в менее упорядоченную в данной стадии деформации резины. Это влечет за собой процесс разрушения проводящей сети в такой же степени. По мере восстановления длины образцов восстанавливается и сетка проводящих цепей и, следовательно, уменьшается ρ_V . Поэтому на кривой $\rho_V - \epsilon$ при сжатии образцов появляется максимум. Однако у композита К1 этот максимум появляется незадолго до полной разгрузки материала, тогда

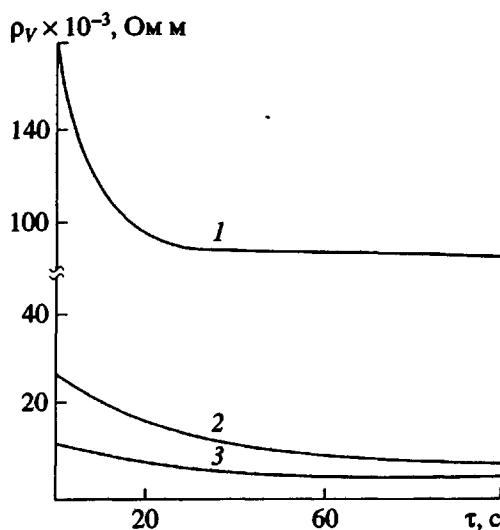


Рис. 3. Зависимость ρ_V от продолжительности выдержки t после окончания сжатия для композитов K1 (1), K2 (2) и K3 (3).

как у образцов K2 и K3 максимумы возникают гораздо раньше. Этот факт можно объяснить, если допустить, что восстановление разорванных проводящих цепей вследствие сжатия образца K1 в определенной мере компенсируется разрушением поперечных проводящих цепей в результате увеличения площади поперечного сечения образца при его сжатии.

По окончании сжатия ρ_V для всех образцов изменяется во времени до тех пор, пока не будет достигнуто равновесное значение. Этот процесс происходит вследствие установления равновесной структуры проводящей системы.

Анализ современных зависимостей ρ_V при релаксации показал, что они удовлетворительно описываются выражением

$$\rho_V = \rho_\infty - (\rho_0 - \rho_\infty)e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ_∞ – удельное объемное сопротивление соответственно в начале и в конце релаксации при данной деформации, τ – время релаксации ρ_V (рис. 3).

Формула (1) аналогична решению дифференциального уравнения, описывающего кинетику релаксации по модели, предложенной в работе [7], согласно которой развитие деформации определяется свойствами соединенных последовательно пружины и демпфера. Прологарифмировав формулу (1), получим выражение

$$\ln \frac{\rho_V - \rho_\infty}{\rho_0 - \rho_\infty} = -\frac{t}{\tau}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 4, временная зависимость ρ_V в координатах формулы (2) спрямляется, что позволяет применить указанную модель к описанию кинетики изменения ρ_V при растяжении электро-

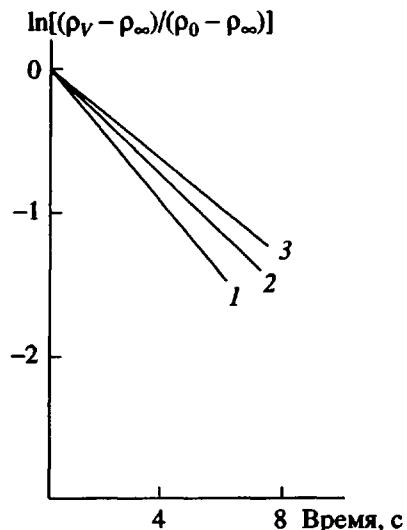


Рис. 4. Зависимость ρ_V от времени в координатах формулы (2) для композитов K1 (1), K2 (2) и K3 (3).

проводной резины. По тангенсу угла наклона прямой можно определить время релаксации τ .

Опыты, проведенные при малых деформациях, показали, что электрическое сопротивление резины R зависит от деформации экспоненциально, т.е. эта зависимость в полулогарифмических координатах спрямляется (рис. 5). Наличие гистерезисных петель на графике зависимости $\ln R - \epsilon$ можно объяснить необратимым разрушением конгломератов частиц углерода, расположенных между глобулами каучука и обладающих высокой проводимостью, а также тем, что зависимость механического напряжения от деформации при циклических процессах растяжение–сжатие для эластомерных композитов характеризуется гистерезисом. С практической точки зрения, например, при использовании токопроводящей резины в качестве тензочувствительных элементов, важное значение имеет изготовление материалов с незначительным гистерезисом в зависимости $R - \epsilon$ при циклических нагрузках. При наличии надмолекулярных образований (глобул) гистерезис можно уменьшить путем повышения равномерности распределения ингредиентов в массе полимера вследствие уменьшения геометрических размеров глобул [8]. Повышение концентрации раствора полимера со свернутыми молекулами, вероятно, должно приводить к их агрегации с образованием глобул больших размеров. Вводя растворитель (толуол) в композит и варьируя его концентрацию, мы предполагали изменить долю больших глобул. Сравнение зависимостей $\Delta R - \epsilon$ для образцов с различным содержанием растворителя (рис. 6) позволяет оптимизировать технологию изготовления тензочувствительных элементов (тензорезисторов) на основе кремнийорганических токопроводящих резин.

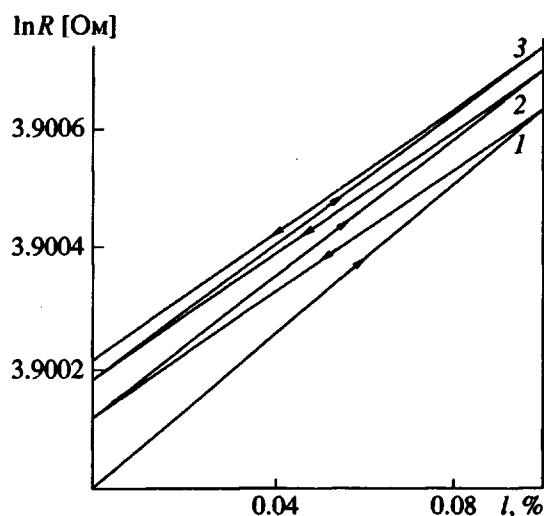


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления вулканизатов на основе СКТВ с 50 мас. ч. ТУ от деформации в циклическом режиме.

Как видно из результатов эксперимента, тензочувствительность резины возрастает с уменьшением концентрации растворителя. Действительно, с увеличением размера глобулярных образований их суммарная поверхность, а также площадь, которую должны покрыть частицы наполнителя, уменьшаются. Вследствие этого воз-

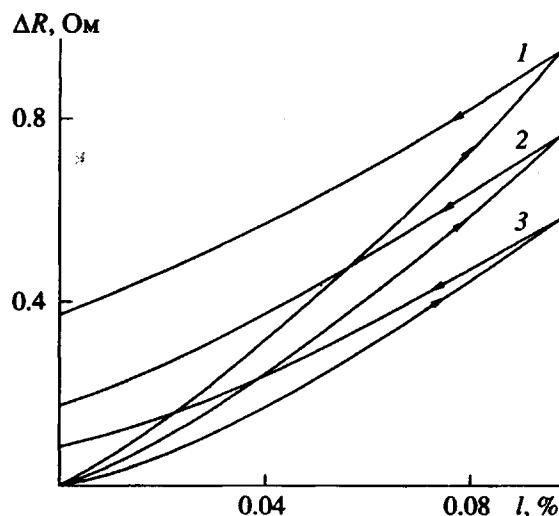


Рис. 6. Зависимость изменения электрического сопротивления вулканизатов на основе СКТВ с 50 мас. ч. ТУ от деформации при содержании толуола в вулканизате 100 (1), 200 (2) и 300 мас. ч. (3).

Электромеханические характеристики наполненных электропроводящих резин

Образец	$\rho_V, \text{Ом м}$	Электрическая однородность*, %	Удлинение при разрыве, %	Тензочувствительность**
СКТВ : ТУ*** : толуол				
100 : 50 : 100	0.2		170	9.0
100 : 50 : 200	0.12	9	280	7.5
100 : 50 : 300	0.08	6	210	5.0
СКТВ : ТУ : толуол : СКТН				
100 : 50 : 150 : 10	0.07	3	220	9.0
100 : 50 : 150 : 20	0.04	2	200	10.0
СКТВ : ТУ				
150 : 50 по данным [9]	0.009	0.8	150	10.0

* Среднее отклонение $\Delta\rho_V$ от среднего значения ρ_V для 1 м² листа.

** $K = \frac{\Delta R/R}{\Delta l/l}$.

*** Технический углерод.

растает вероятность агрегации частиц углерода в промежуточных слоях.

Изменение объема глобулярных образований при постоянной концентрации наполнителя может также вызвать соответствующее изменение глубины его проникновения [8]. Тогда электрическая чувствительность материала к деформации повысится вследствие уменьшения общего числа проводящих цепей.

Исходя из изложенных соображений, в исследуемые резины дополнительно вводили олигомерный кремнийорганический каучук марки СКТН. Свойства полученных резин приведены в таблице.

СКТН благодаря низкой вязкости способствует повышению равномерности распределения наполнителя в композиции. По-видимому, СКТН существенно повышает объемную долю тех слоев надмолекулярных структур, которые содержат частицы наполнителя и образуют с ними физико-химические связи.

Повышение жесткой компоненты каучуковой матрицы проявляется в существенном уменьшении гистерезиса, т.е. расхождения между значениями ΔR и ϵ в начале и в конце цикла растяжение–сокращение. Это подтверждает высказанное ранее предположение о корреляции механических и электрических свойств [3], а также соображения о влиянии на указанные свойства соотношения каучуковых фаз в наполненных резинах [8].

Данные таблицы подтверждают предположение о том, что с увеличением степени взаимодействия полимер–наполнитель (ТУ) возрастает чувствительность композита к механическим деформациям. Так, коэффициент тензочувствительности резин, полученных путем полимеризационного

наполнения [9], которые характеризуются сильным взаимодействием полимер—наполнитель, превышает таковой для резин, у которых это взаимодействие сравнительно мало.

Результаты исследования влияния деформации на электропроводность наполненных кремнийорганических резин позволяют сделать следующие выводы.

Изменение величины ρ_V при деформации электропроводящих резин определяется главным образом характером микроструктуры композита, значительную роль в формировании которой играют тип и концентрация ингредиентов. Увеличение чувствительности к деформации электропроводящих резин возможно при использовании смеси полимеров с различной вязкостью, обладающих различным сродством к наполнителю. Повышение стабильности и тензочувствительности силиконовых резин достигается также подбором оптимального содержания растворителя в полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- Печковская П.А., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. С. 250.
- Norman R.H. Conductive Rubber. London: McLaren and Sons, Ltd, 1957.
- Voet A., Sircar A.K., Mullens T.J. Rubber Chem. Technol. 1969. V. 42. № 3. P. 874.
- Khananashvili L.M., Mikhilov M.M., Anely J.N., Pagava D.G., Pichkhadze S.V. // Plaste und Kautschuk. 1987. B. 34. № 5. S. 192.
- Анели Дж. Н., Пагава Д.Г., Какулия Ц.В., Цомая Н.И. // Каучук и резина. 1991. № 4. С. 13.
- Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 1151.
- Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 1. С. 130.
- Ангчак Б.К., Чуракова И.К., Берестнева З.Я. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1971. Т. 16. № 2. С. 234; № 4. С. 472.

The Effect of Stretching Strain on Electroconductivity of Filled Organosiloxane Rubber

J. N. Aneli and L. M. Khananishvili

Tbilisi State University, Chavchavadze ave. 1, Tbilisi, 380028 Georgia

Abstract — The mechanism of electric conductance of organosiloxane rubbers, filled with carbon black, is studied under stretching and compressive strains. It is shown that changes in specific volume conductivity at high strains are governed by microstructure of the material, it being to a great extent dependent on the type and content of the filler. It is found that a greater sensitivity of electroconducting rubbers to strain, can be achieved when using polymer blends of components with different viscosity and affinity to filler. The enhanced stability and sensitivity to stress at small strain can be achieved by optimal choice of solvent content in polymer-based composite.