

**MOLD PRESSURE AND FILLER CONCENTRATION
EFFECT ON MECHANO-ELECTRICAL PROPERTIES OF
POLYISOPRENE-NANOSTRUCTURED CARBON BLACK
COMPOSITE**

**VULKANIZĀCIJAS SPIEDIENA UN PILDVIELAS
KONCENTRĀCIJAS IETEKME UZ POLIIZOPRĒNA-
NANOSTRUKTURĒTA OGLEKĻA KOMPOZĪTMATERIĀLA
MEHANO-ELEKTRISKAJĀM ĪPAŠĪBĀM**

Juris Zavickis, *assistant, Mg.sc.ing.*

*Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry,
Institute of Technical Physics
Address: Riga, Azenes street 14-322, LV-1048
Phone: +371 29794188 Fax: +371 67089074*

Velta Tupureina, *researcher, Mg.sc.ing.*

*Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry,
Institute of Polymer Materials
Address: Riga, Azenes street 14-249, LV-1048
Phone: +371 67089219 Fax: +371 67615765*

Valdis Teteris, *researcher, Mg.*

*Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry,
Institute of Technical Physics
Address: Riga, Azenes street 14-322, LV-1048
Phone: +371 22023304 Fax: +371 67089074*

Āris Solovjovs, *main chemist*

*AS „Baltijas Gumijas Fabrika”
Address: Riga, Maskavas 323, LV-1063
Phone: +371 26494326*

Māris Knite, *profesor, Dr.habil.phys.*

*Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry,
Institute of Technical Physics
Address: Riga, Azenes street 14-322, LV-1048
Phone: +371 29425509 Fax: +371 67089074*

Ievads.

Pēdējo gadu laikā novērojami centieni iegūt mainīgas elektriskās pretestības sensormaterialus, par bāzi izmantojot pildītas polimēru un elastomēru sistēmas [1,2]. Rīgas Tehniskās universitātes Tehniskās fizikas institūtā (RTU TFI), sadarbojoties ar Polimērmateriālu institūtu un Baltijas gumijas fabriku, ir iegūti multifunkcionāli sensormateriāli uz dabīgā kaučuka (poliizoprēna) bāzes [3]. Poliizoprēna-nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriāls (PINOK) tiek iegūts vienmērīgi disperģējot jēlgumijas masā sarežģītas struktūras elektrovadoša oglekļa daļiņas, un iegūto masu vulkanizējot zem paaugstināta spiediena. PINOK elektriskā pretestība mainās atkarībā no vairākiem ārējās iedarbības faktoriem – iedarbības spiediena, vides temperatūras un ķīmiskās iedarbības ar organisku šķīdinātāju tvaikiem [3]. Elektriskās pretestības izmaiņas tiek skaidrotas ar elektrovadošo „kanālu” destrukciju un rekombināciju, kā arī ar tuneļstrāvu intensitātes izmaiņu starp tuvu esošām izolētām pildvielas daļiņām, ko izraisa materiāla mehāniska deformācija ārēja spēka ietekmē [4,5]. PINOK mehano-elektriskās īpašībās ir saistītas ar tā iegūšanas tehnoloģiskā procesa parametriem, tādiem kā maisīšanas apstākļi un spiediens vulkanizācijas laikā [6]. Šī darba mērķis ir iegūt informāciju par tehnoloģiskā procesa ietekmi uz sensormateriāla mehano-elektriskajām īpašībām un izstrādāt optimālu PINOK paraugu izgatavošanas tehnoloģiju. Pētīts pjezo-rezistīvais efekts, kad kompozītmateriāla elektriskā pretestība ir atkarīga no vienas iedarbības spēka radīta spiediena uz paraugu, kad parauga deformācija ir neierobežota (neiegrozota).

Paraugu izgatavošana.

Atbilstoši perkolācijas sliekšnim izvēlētas koncentrācijas sarežģītas struktūras elektrovadošie kvēpi „Printex XE2” („Degussa”) ar auksto valču palīdzību tika disperģēti jēlgumijas pamatmasā, kas sastāvēja no dabīgā „Thick Pale Creppe” kaučuka un vulkanizācijai nepieciešamajām piedevām. Elektrovadošās pildvielas daudzums tika izteikts, izmantojot gumijas rūpniecībā vispārpieņemtas mērvienības – masas daļas (m.d.), kas apzīmē dotās komponentes daudzumu masas daļās uz 100 masas daļām kaučuka. Kopā tika izgatavoti paraugi ar 8, 9, 10 un 11 m.d. elektrovadošās pildvielas. Augstas struktūras elektrovadošā oglekļa „Printex XE2” galvenie raksturlielumi doti 1. tabulā:

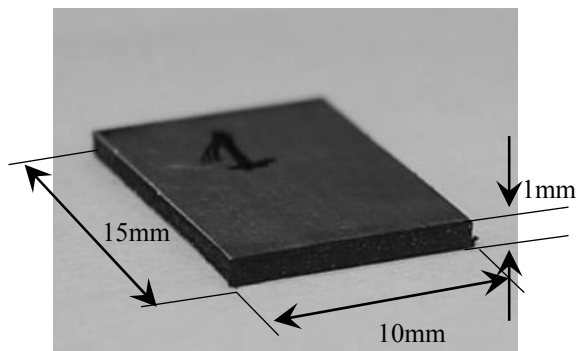
1.tabula

Printex XE2 galvenie raksturlielumi

Parametrs	Vērtība
Joda adsorbcija	1075mg/g
DBP adsorbcija	380ml/100g
Īpatnējā virsma	600m ² /g
Pelnu saturs	<1% pēc masas
Īpatnējā masa	1,3g/cm ³



1.att. PINOK sagatave pirms (augšā) un pēc (apakšā) sadalīšanas paralēlos paraugos ar dimanta abrazīva disku.



2.att. PINOK paraugs tuvplānā un tā ģeometriskie izmēri

Iegūtā pildītā dabīgā jēlgumija tika vulkanizēta termostatētā laboratorijas presē taisnstūra paralēlskaldņa formas veidnē 15 minūtes pie temperatūras 150°C. Tika izmantoti atšķirīgi vulkanizācijas spiedieni 10 - 100 atm intervālā ar soli 10 atm. Lai nodrošinātu PINOK paraugus ar stabiliem elektriskajiem kontaktiem, veidnē no divām pusēm tika ievietoti 50 μm biezas misiņa folijas ielikņi. Šādā veidā tika iegūtas iegarenas formas sagataves, kas ar dimanta abrazīva diska palīdzību tika sadalītas 10x15x1 mm lielos, plakanparalēlas formas paraugos, kuru abas pēc virsmas laukuma lielākās skaldnes cieši noklātas ar misiņa foliju (1.att). 2. attēlā parādīts parauga fotoattēls ar pievienotām ģeometrisko izmēru norādēm.

Eksperimentālā daļa.

Visas eksperimentālās darbības tika veiktas istabas temperatūrā. Paraugu sākotnējā elektriskā pretestība noteikta ar Wavetek™ Meterman™ 27XT ciparu multimetru. Īpatnējā elektriskā pretestība izrēķināta ņemot vērā paraugu ģeometriskos izmērus. Tā kā no katras sagataves tika iegūti 10 līdz 11 paralēli paraugi, iespējamās kļūdainās pretestības vērtības tika atņemtas, izmantojot paralēlu mērījumu rupjo kļūdu statistisko analīzi ar Stjudenta kritērija palīdzību. No atlikušajām pretestību vērtībām tika noteikta aritmētiskā vidējā, kas arī tika pieņemta par dotās paralēlo paraugu grupas raksturīgo. Lai noteiktu PINOK elektromehāniskās īpašības mainīga iedarbības spiediena apstākļos, tika izveidots modificēts un datorizēts mēriekārtu komplekss, kas sastāvēja no savā starpā sinhronizētām sekojošām iekārtām:

1. Zwick/Roell Z2.5 universālā materiālu testēšanas iekārta;
2. HBM Spider8 universālais datu vizualizācijas un saglabāšanas interfeiss;
3. HQ stabilizēts sprieguma avots.

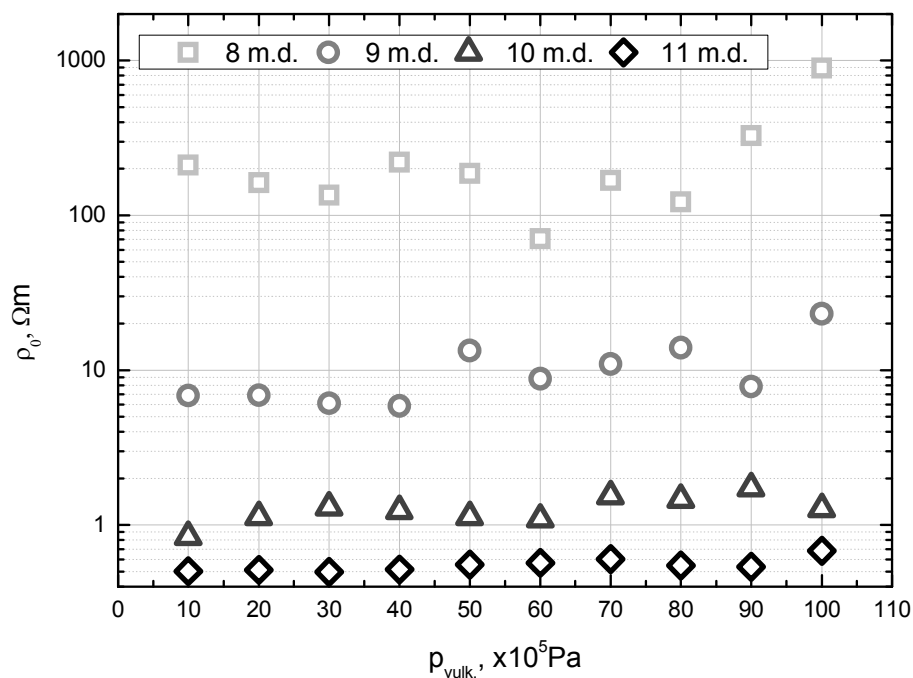
Ar šī kompleksa palīdzību tika noteikta dažādu pildvielas koncentrāciju paraugu elektriskā pretestība mainīga ārēja iedarbības spiediena apstākļos. Vispirms, iedarbības spiedienam no 0 līdz 1 atm, pēc tam no 0 līdz 10 atm un atpakaļ. Elektriskās pretestības izmaiņas tika izteiktas kā $\Delta\rho/\rho_0$, kur:

$\Delta\rho$ – īpatnējās elektriskās pretestības izmaiņas, $\Omega\cdot m$;

ρ_0 – parauga īpatnējā elektriskā pretestība eksperimenta sākumā, $\Omega\cdot m$.

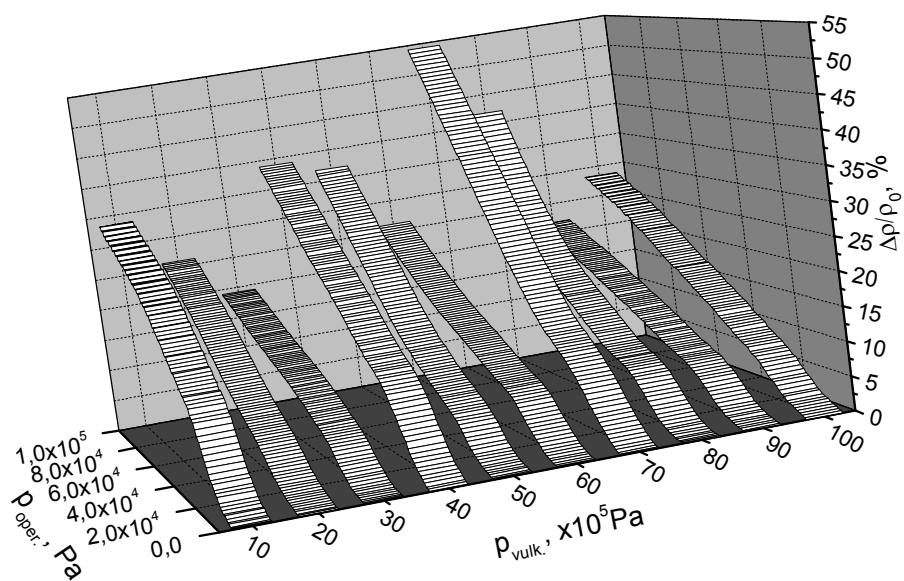
Rezultāti.

Darba pirmajā etapā tika noteikta sākotnējā īpatnējā elektriskā pretestība paraugiem neslogotā stāvoklī. Rezultāti parādīti 3. attēlā.

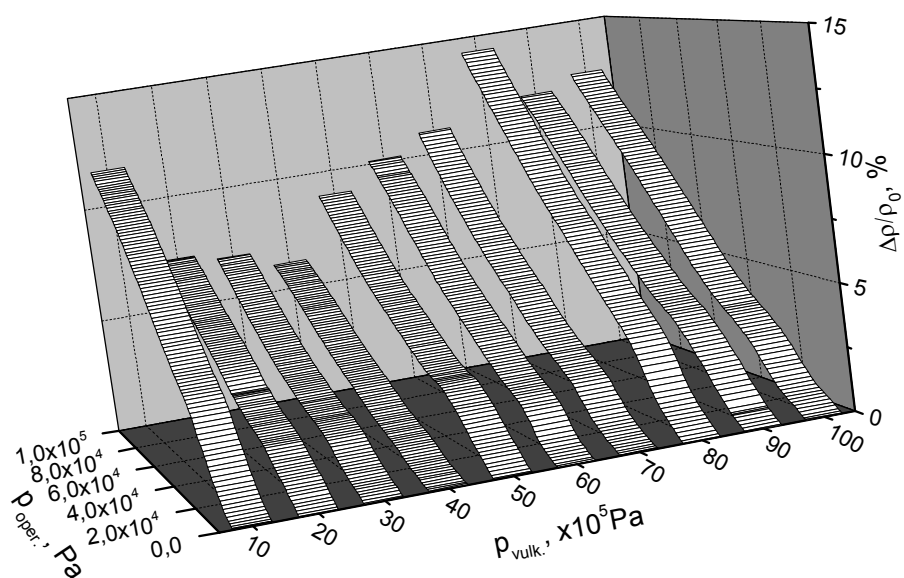


3. att. Vidējā īpatnējā elektriskā pretestība PINOK paraugiem ar 8, 9, 10 un 11 m.d. EOP pie atšķirīgiem vulkanizācijas spiedieniem.

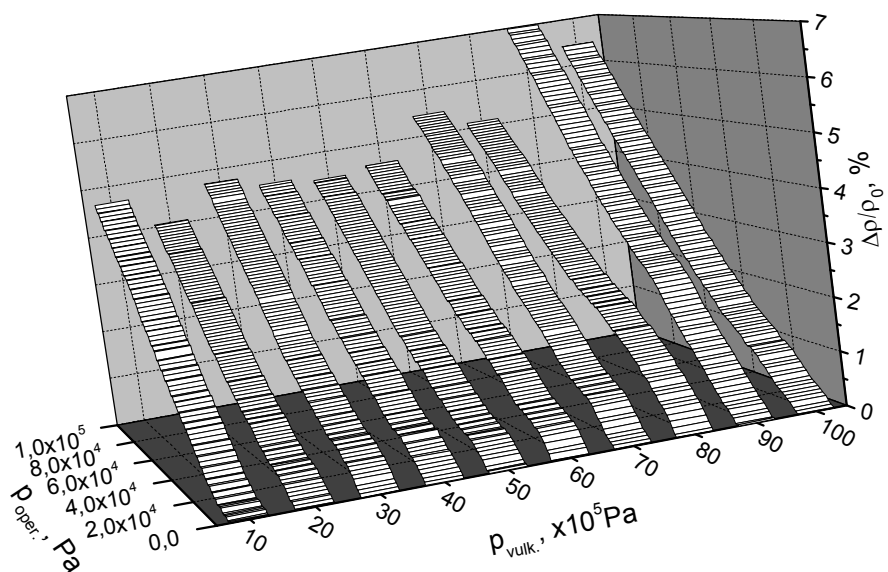
Darba otrajā etapā noteicām paraugu īpatnējo elektrisko pretestību, lietojot laikā mainīgu iedarbības spiedienu uz paraugu no 0 līdz 1 atmosfērai ar ātrumu 0,01 atm/s. Rezultāti dotajam iedarbības spiediena diapazonam attēloti 4.-7. attēlos.



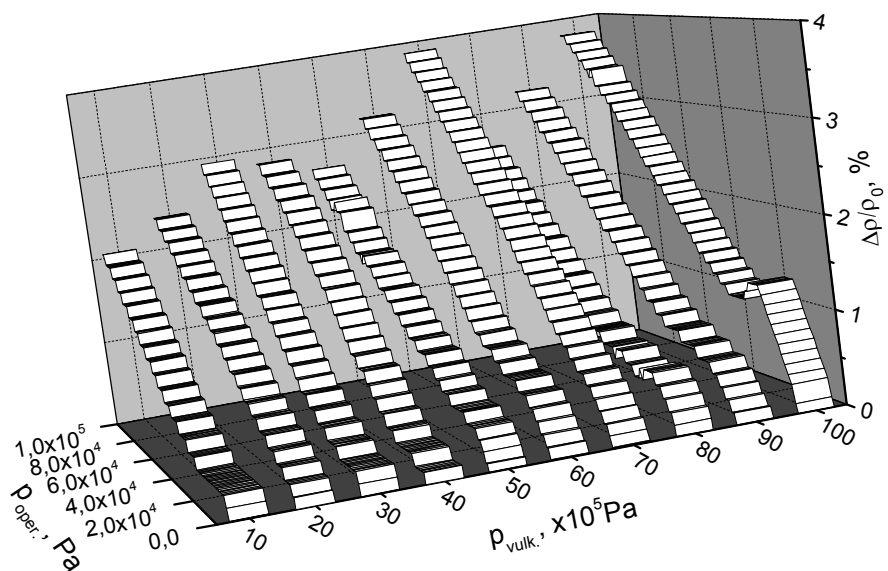
4. att. Pjez-orezistīvais efekts PINOK paraugiem ar 8 m.d. pildvielas, atkarībā no vulkanizācijas spiediena ($p_{\text{vulk.}}$).



5. att. Pjezo-rezistīvais efekts PINOK paraugiem ar 9 m.d. pildvielas, atkarībā no vulkanizācijas spiediena ($p_{\text{vulk.}}$).



6. att. Pjezorezistīvais efekts PINOK paraugiem ar 10 m.d. pildvielas, atkarībā no vulkanizācijas spiediena ($p_{\text{vulk.}}$).

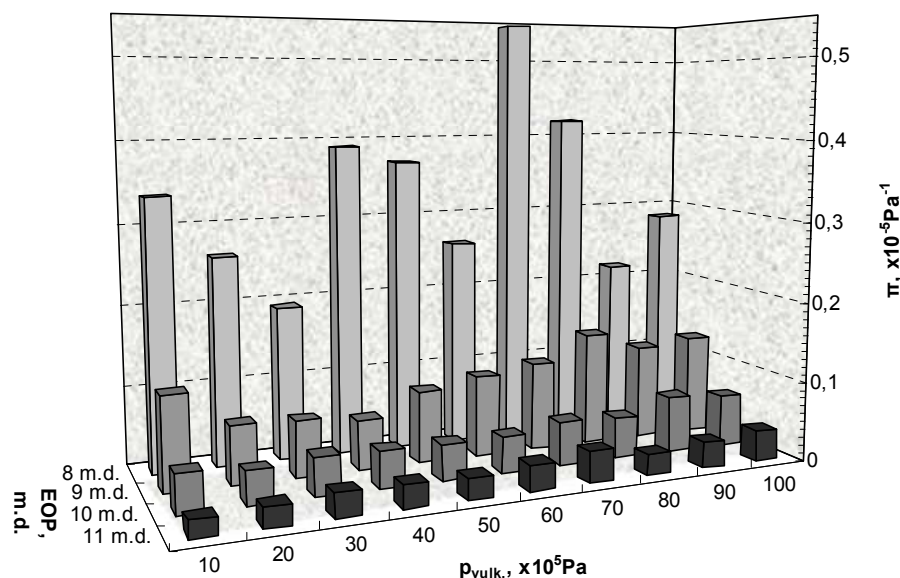


7. att. Pjezorezistīvais efekts PINOK paraugiem ar 11 m.d. pildvielas, atkarībā no vulkanizācijas spiediena ($p_{\text{vulk.}}$).

Redzams, ka izvēlētajā diapazonā pjezorezistīvais efekts ir praktiski lineārs, tāpēc to var izteikt ar efektīvo pjezorezistīvo koeficientu $\overline{\Pi}$, kas izsaka efekta intensitāti, jeb PINOK jutību (8.att):

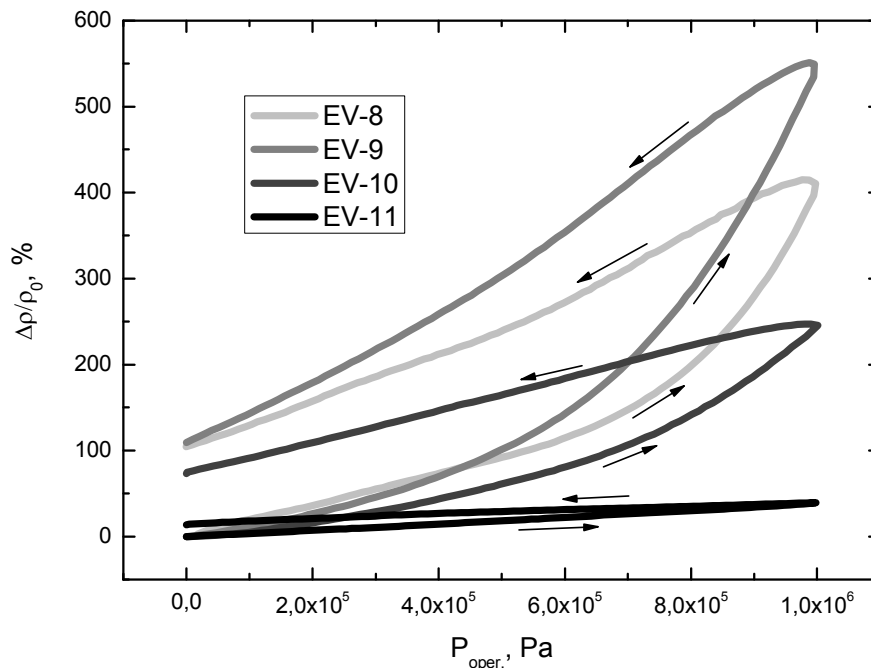
$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \overline{\Pi} \cdot \Delta p_{oper.} \quad (1.)$$

kur $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ - īpatnējās elektriskās pretestības relatīvā izmaiņa.
 $\Delta p_{oper.}$ - iedarbības spiediena uz paraugu izmaiņa, Pa.
 $\overline{\Pi}$ - efektīvais pjezo-rezistīvais koeficients, Pa⁻¹.



8. att. PINOK paraugu efektīvais pjezo-rezistīvais koeficients, atkarībā no EOP koncentrācijas (EOP, m.d.) un vulkanizācijas spiediena ($p_{vulk.}$).

3. etapā tika noteikta paraugu īpatnējā elektriskā pretestība, lietojot laikā mainīgu iedarbības spiedienu uz paraugu no 0 līdz 10 atmosfērām un atpakaļ ar ātrumu 0,01 atm/s. Rezultāti dotajam iedarbības spiediena diapazonam attēloti 9. attēlā. Paraugu īpatnējo elektrisko pretestību izmaiņu virzieni norādīti ar bultiņām. Paraugam ar vislielāko EOP koncentrāciju atbilst vistumšākā līkne, savukārt paraugam ar vismazāko koncentrāciju – attiecīgi visgaišākā.



9. att. PINOK paraugu efektīvais pjezo-rezistīvais koeficients, atkarībā no EOP koncentrācijas (EOP, m.d.) un vulkanizācijas spiediena ($p_{vulk.}$).

Rezultātu diskusija un secinājumi.

Darbā iegūto poliizoprēna un nanostrukturēta oglekļa kompozītu paraugu salīdzinoši lielā sākotnējo īpatnējo elektrisko pretestību statistiskā izkliede norāda uz nepietiekamu izejvielu maisījuma homogenitāti. Lai iegūtu labākus rezultātus, auksto valču vietā jārod intensīvākas maisīšanas risinājums, vai arī jāpalielina maisīšanas ilgums. Vienlaicīgi jāievēro, ka pārāk liela maisījuma homogenitāte var izraisīt PINOK elektriskās pretestības paaugstināšanos un pjezorezistīvā efekta vājināšanos.

Īpatnējās pamatpretestības palielināšanos, palielinot vulkanizācijas spiedienu, var izskaidrot ar paaugstinātā spiedienā apgrūtinātu perkolatīvās struktūras izveidošanos. Tas varētu būt saistīts arī ar spiediena noņemšanu atverot formu, kad PINOK tilpumā nedaudz palielinās un daļa perkolatīvās struktūras tiek sagrauta. Lai to precizētu, nākotnē ir plānots pētīt PINOK elektriskās pretestības izmaiņas vulkanizācijas laikā.

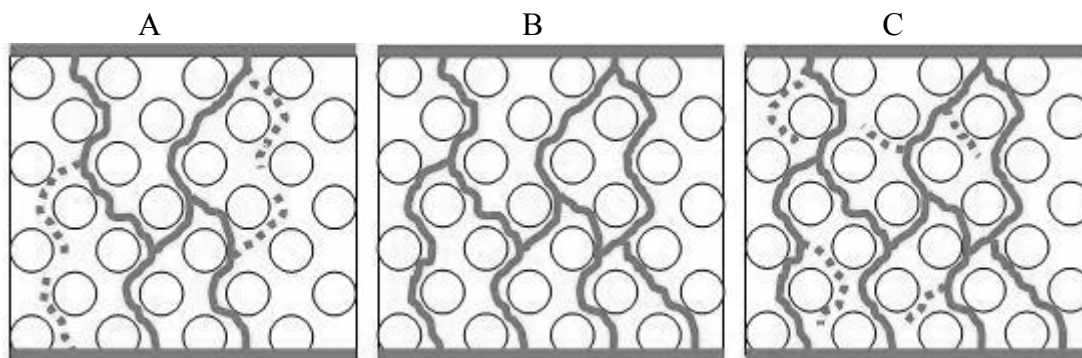
Dotajiem paraugiem iedarbības spiediena diapazonā no 0 līdz 1 atmo pjezorezistīvais efekts uzrāda lineāru sakarību un to var izteikt ar efektīvo pjezorezistivitātes koeficientu $\bar{\pi}$. Pjezorezistīvā efekta palielināšanos, samazinot pildvielas koncentrāciju var skaidrot ar mazāku perkolatīvās struktūras blīvumu, tāpēc pie līdzīgas mehāniskas iedarbības paraugiem ar mazāku pildvielas koncentrāciju norit salīdzinoši pilnīgāka elektrovadošo kanālu destrukcija. Paraugiem ar zemu pildvielas koncentrāciju novēroto pjezorezistīvā efekta statistisko izkliedi var skaidrot ar nepilnīgi attīstītu perkolatīvo struktūru.

Iedarbības diapazonam no 0 līdz 10 atmosfērām tiešā un atgriezeniskā iedarbības režīmā iegūtie rezultāti pierāda, ka no mehano-elektriskā sensorefekta efektivitātes viedokļa visoptimālākais ir PINOK sastāvs ar 9 m.d. EOP „Printex XE2”, jo tas uzrādīja vislielāko

pjezorezistīvo efektu. Paraugiem ar zemāku EOP koncentrāciju par 9 m.d. pjezorezistīvais efekts samazinās. To varētu skaidrot ar perkolatīvās struktūras uzbūvi un attiecību p_n/p , kur:

p_n – pildvielas veidotās telpiskās struktūras daļa, kas tieši piedalās elektrovadāmības nodrošināšanā;

p – visa pildvielas veidotā telpiskā struktūra.



10. att. *Perkolatīvās struktūras uzbūves varianti. Ar aplīšiem attēloti matricas virsmolekulārie veidojumi, ar biezajām nepārtrauktajām līnijām – pildvielas veidotās struktūras daļa, kas piedalās elektriskās strāvas vadīšanā, un ar raustītajām līnijām – pildvielas veidotās struktūras daļa, kas nepiedalās elektriskās strāvas vadīšanā.*

Sekojoši, ja EOP koncentrācija ir zemāka (<9 m.d.), perkolatīvā struktūra neizveidojas pilnīgi ($p_n/p < 1$), jo daļiņu skaits ir nepietiekams, lai atsevišķos posmos noslēgtu nepārtrauktu elektrisko ķēdi. Taču vietās, kur elektriskā ķēde nenoslēdzas pilnīgi, izveidojas savā starpā ar plānu matricas slānīti atdalīti elektrovadoši apgabali, kuri piedalās tuneļstrāvu vadīšanā (10.att. A). Tas izskaidro pjezorezistīvā efekta kvazi-linearitāti mazu pildvielas koncentrāciju gadījumā. Šajā gadījumā dominējošā ir tuneļstrāvu intensitātes izmaiņa, kas pie mazām elektrovadošo struktūru deformācijām ir kvazi-lineāra. Palielinot ārējas iedarbības intensitāti, papildus sāk dominēt elektrovadošo struktūru savstarpējo kontaktu mehāniskās sagraušanas mehānisms un pjezorezistīvais efekts nelineāri pastiprinās.

Ja EOP koncentrācija ir optimāla (~ 9 m.d.), maksimālais iespējamais skaits no visām daļiņām piedalās elektrovadošās perkolatīvās struktūras veidošanā ($p_n/p \rightarrow 1$). Sekojoši, lielākā iespējamā daļa no pildvielas veidotās struktūras piedalās elektriskās strāvas vadīšanā (10. att. B) un mehāniskā iedarbība uz PINOK izraisa vislielāko iespējamo pjezorezistīvo efektu.

Ja EOP koncentrācija ir par lielu (>9 m.d.), daļa pildvielas izveido neefektīvus elektrovadošus segmentus (10.att. C), kas nepiedalās tiešā elektrovadītspējas nodrošināšanā ($p_n/p < 1$). Taču, mehāniskās iedarbības rezultātā, šie struktūras segmenti piedalās sagrauto elektrovadošās struktūras posmu „salāpīšanā” šuntējot, tādējādi samazinot elektrisko kontaktu mehāniskās sagraušanas efektivitāti.

Līdzīgi var izskaidrot arī pjezorezistīvā efekta histerēzes palielināšanos, samazinoties pildvielas koncentrācijai – sakarā ar ievērojami mazāko EOP daļiņu koncentrāciju, varbūtība, ka noņemot ārējo iedarbību, perkolatīvās struktūras elementi „satiks” tos elementus, ar kuriem tie bija kontaktā pirms PINOK deformācijas, ir mazāka, tāpēc arī sākotnējā histerēze ir lielāka.

Literatūra.

1. L.Flandin, Y.Brechet, J.-Y.Cavaille. Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors. *Compos. Sci. Technol.*, **2001**, 61, p. 895-901.
2. A.E.Job, F.A.Oliveira, N.Alves, J.A.Giacometti, L.H.C.Mattoso. Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors. *Synthetic Met.*, **2003**, p. 99-100.
3. M.Knite, A.Hill, V.Bovtun, V.Teteris, A.Solovjovs, G.Shakale, J.Zavickis, I.Aulika, B.Polyakov, S.J.Pas, S.Veljko, D.Nounji, I.Klemenoks, J.Zicans, A.Kiploka, D.Erts, J.Pezelt, A.Fuith, Polymer-nanostructured carbon composites as multifunctional sensor materials: design, processing, and properties. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, **2006**, 2, 15-29
4. M.H.Ali, A.Abo-Hashem. Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites. 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEF carbon black. *J. Mater. Proc. Tech.*, **1997**, 68, p. 168-171.
5. M.Knite, V.Teteris, A.Kiploka, J.Kaupuzs. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sensor. Actuator.*, **2004**, 110, p. 142-149.
6. N.C. Das, T.K. Chaki, D. Khastgir. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites. *Carbon*, **2002**, 40, p.807-816.

Zavickis J., Tupureina V., Teteris V., Solovjovs Ā., Knite M. Vulkanizācijas spiediena un pildvielas koncentrācijas ietekme uz poliizoprēna-nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriāla mehano-elektriskajām īpašībām.

Industrijā arvien pieaug pieprasījums pēc pilna izmēra jušanas sensoriem, kurus iespējams integrēt novērojamajā materiālā vai struktūrā. Iepriekšējie pētījumi norāda, ka poliizoprēna-nanostrukturēta oglekļa kompozīti (PINOK) varētu būt piemēroti šim mērķim. PINOK iegūst poliizoprēna matricā disperģējot perkolācijas sliekšnim tuvu koncentrāciju ar sarežģītas struktūras elektrovadošu oglekli. Šādiem materiāliem novēro atgriezenisku pjezo-rezistīvu efektu. Pētījumos noskaidrots, ka tādi tehnoloģiskie parametri, kā vulkanizācijas spiediens, vulkanizācijas laiks un pildvielas sadalījums atstāj būtisku iespaidu uz PINOK īpašībām. Šajā darbā pētīts, kā pildvielas koncentrācija un vulkanizācijas spiediens ietekmē PINOK mehano-elektriskos parametrus. Ekstra elektrovadošs ogleklis "Printex XE2" ("Degussa") tika iekļauts poliizoprēna matricā istabas temperatūrā ar aukstu valču palīdzību. Jēlmateriāls tika vulkanizēts formā, izmantojot atšķirīgus vulkanizācijas spiedienus. Tika noteikta materiāla īpatnējā elektriskā pretestība un pjezo-rezistivitāte atkarībā no pildvielas koncentrācijas un vulkanizācijas spiediena. Tika izdarīti secinājumi par tehnoloģisko parametru ietekmi uz PINOK sensorīpašībām un perkolatīvo struktūru.

Zavickis J., Tupureina V., Teteris V., Solovjovs A., Knite M. Mold pressure and filler concentration effect on mechano-electrical properties of polyisoprne-nanostructured carbon black composite

Industry demands on cheap, full scale tactile sensors, capable to be embedded into material or structure being monitored. Previous research reported polyisoprene-nanostructured carbon black composite (PNCBC) as a promising material for this use. PNCBC is made when certain concentration of high-structure nano-size extra conductive carbon, close to that of a percolation threshold, is well dispersed into a rubber matrix before vulcanizing. In such case reversible piezo-resistance effect is observed. During previous research, it was concluded that technological parameters like mold pressure, vulcanizing time and filler distribution have a certain effect on final properties of PNCBC. In this work we have ascertained, how the concentration of filler and mold pressure during vulcanizing have an effect on mechano-electric properties of PNCBC. Extra conductive carbon black "Printex XE2" ("Degussa") was mixed into polyisoprene matrix by means of cold rolls at room temperature. Afterwards the raw material was vulcanized using different mold pressures. Specific electric resistance and piezo-resistance effect were determined depending on filler concentration and mold pressure. The mechanism of the effect of processing parameters on the final sensor properties and the percolative behavior of PNCBC is discussed.

Завицкис Ю., Тунурейна В., Тетерис В., Соловьёвс А., Кните М. Влияние давления вулканизации и концентрации наполнителя на механико – электрические свойства полиизопрено-наноструктурированного углеродного композитного материала.

В промышленности постоянно возрастает спрос на чувствительные по всему своему размеру сенсоры, которые возможно интегрировать в исследуемый материал или изделие. Предыдущие исследования показали, что полиизопрено-наноструктурированные углеродные композиты (PINOK) могут быть применены для этих целей. PINOK в полиизопреновой матрице совмещает концентрацию близкую к перколяционному переходу со сложной структурой электропроводящего углерода. Для таких материалов наблюдается обратимый пьезо-резистивный эффект. В ходе исследований выяснилось, что такие технологические параметры как давление и длительность вулканизации, а также распределение наполнителя, оказывают существенное влияние на свойства PINOK. В данной работе рассматривается влияние концентрации наполнителя и давления вулканизации на механико – электрические параметры PINOK. Экстрапроводящий углерод „Printex XE2” („Degussa”) был внедрён в полиизопреновую матрицу при комнатной температуре с помощью холодной вальцовки. Исходный материал подвергался вулканизации в форме при различных давлениях. Были определены зависимости удельного электрического сопротивления материала и пьезо-резистивности от концентрации наполнителя и давления вулканизации. Сделаны выводы о влиянии технологических параметров на сенсорные свойства и перколятивную структуру PINOK.