

Štúdium distribúcie sadzových plnív v gumárenských zmesiach pomocou meraní elektrickej vodivosti

Study of the Distribution of Carbon Black Filler in Rubber Compounds by Measuring the Electrical Conductivity

Ing. Dana Bakošová, PhD.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Práca sa zaoberá štúdiom distribúcie sadzových plnív v gumárenských zmesiach pomocou meraní elektrickej vodivosti. Cieľom meraní bolo zistiť citlivosť metódy merania elektrickej vodivosti na homogenitu distribúcie plnív. Skúmali sa tri gumárenské zmesi, ktoré boli pripravené vo forme hranolov s približne štvorcovou základňou s plochou podstavy cca 100 cm² a hrúbkou cca 2 mm. Z materských vzoriek boli vyseknuté na rôznych miestach tri vzorky kruhového tvaru o priemere 12 mm. Vzorky sa v odporovej peci zahrievali v teplotných intervaloch 40 – 80 °C a meral sa za konštantného napätia pretekajúci prúd. Všetky vzorky vykazovali pokles elektrickej vodivosti s klesajúcou teplotou, čo je charakteristické pre izolanty a polovodiče. Na druhej strane možno vidieť veľký rozptyl aktivačných energií pre elektrický transport v rôznych oblastiach teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti. Tieto kvázilineárne oblasti boli zvolené, preložené priamkami a bola vypočítaná príslušná aktivačná energia. Menil sa aj počet identifikovaných oblastí a teda počet vodivostných mechanizmov. Všetky tri vzorky jednoznačne vykazovali nehomogenitu distribúcie plniva, čo vidieť z rozptylu aktivačných hodnôt elektrického transportu.

Kľúčové slová: elektrická vodivosť; gumárenská zmes; aktivačná energia; plnivo

This study deals with distribution of carbon black fillers in rubber compounds using electrical conductivity measurements. The rubber compound is a mixture of natural and synthetic caoutchouc with many other additives, which affect the processability, allow vulcanization and determine properties of vulcanite. The quality of vulcanite is the basic premise of good quality of rubber products. The admixture generally changes all properties of unvulcanized compounds and also of vulcanite. It modifies the processability, density, strength, tensibility, technical module, dynamic properties, electrical properties, and so on. With its increasing amount some properties change the monotone, others gets better until a maximum point and then the further addition of filler worsens them. Fillers are divided to white fillers and carbon black. White fillers are non-carbon black fillers with different chemical structure and features. The effect of fillers is determined mainly by the particle size, their shape and surface activity. The aim of this study was to determine the sensitivity of the method of measurement of electrical conductivity to the homogeneity of the distribution of fillers. Three rubber compounds that were shaped as square prisms with an area of the base of 100 cm² and the height of 2 mm were examined. From these samples we cut from different places three circle samples with diameter of 12 mm. Samples were heated in resistance furnace in the temperature interval from 40 to 80 °C and electrical current was measured, while its tension was constant. All the samples showed a decrease in electrical conductivity with decreasing temperature, which is characteristic of semiconductors and insulators. On the other hand, the large variance of activation energy could be seen for electric transport in different areas of the temperature dependence of the direct electrical conductivity. These quasi-linear areas were selected, linear regression was used and the corresponding activation energy was calculated. The number of the identified areas was changing, and hence the number of conductivity mechanisms was changing as well. It can be clearly concluded that all three samples showed an inhomogeneity of the filler distribution, which can be seen from the variance of the values of the activation value of electric transport.

Key words: electrical conductivity; rubber compounds; activation energy; filler

Prísady do gumárenských zmesí a pomocné látky

Pod pojmom gumárenská zmes rozumieme zmes prírodného a syntetického kaučuku s viacerými prísada-

mi, ktorými sa upravuje jej spracovateľnosť, umožňuje sa vulkanizácia a určujú sa vlastnosti vulkanizátu.

Plnivá – plnením sa všeobecne menia všetky vlastnosti nevulkanizovaných zmesí, ale i vulkanizátov. Upravuje

sa spracovateľnosť, mení sa merná hmotnosť, pevnosť, ťažnosť, technický modul, dynamické vlastnosti a podobne. Niektoré vlastnosti s rastúcim obsahom plniva sa menia monotónne, napr. tvrdosť, odrazová pružnosť. Iné sa zlepšujú do určitého maxima, potom ďalším prídavkom plniva sa zhoršujú (pevnosť). Plniva rozdeľujeme na aktívne a neaktívne. Aktívne zlepšujú niektoré dôležité vlastnosti, ako je pevnosť, modul pružnosti v ťahu a šmyku. Zvyšuje sa energia potrebná na pretrhnutie. Mierou tejto energie je plocha pod ťahovou krivkou. Plniva sa rozdeľujú na svetlé plnivá a na sadze. Pod pojmom svetlé plnivá rozumieme nesadzové plnivá s najrôznejšou chemickou skladbou a vlastnosťami. Patria sem napr. zrážaný oxid kremičitý, zrážaný kremičitan vápenatý, kaolín. Účinok plnív je daný predovšetkým veľkosťou častíc, ich tvarom a povrchovou aktivitou.

Zmäkčovadlá – prísady znižujúce tuhosť kaučukových zmesí, a tým upravujúce vlastnosti pre spracovanie (miešanie, valcovanie, vytlačovanie apod.). Túto úlohu môžu spĺňať najrôznejšie nízkomolekulové kvapaliny alebo tuhé látky, pokiaľ sú s kaučukom miešateľné. Sú to látky rôznej chemickej povahy a konzistencie.

Aktivátory vulkanizácie – skupina anorganických a organických látok, ktoré v zmesiach aktivujú účinok vulkanizačných činidiel. Aktivátory pri vulkanizácii sírou zvyšujú sieťovací účinok vulkanizačného systému. Z anorganických zlúčenín sa používajú najmä oxidy kovov (oxid zinočnatý, oxid vápenatý aj.). Z organických zlúčenín sa používajú najmä vyššie mastné kyseliny a ich soli, slabé amíny a amínalkoholy.

Stabilizátory – antioxidanty, antiozonanty a ochranné vosky. Slúžia na spomaľovanie zmien mechanických vlastností (ako pevnosť, ťažnosť, modul, tvrdosť) z dôvodu starnutia. Povaha a rýchlosť týchto zmien je ovplyvnená atmosférickými vplyvmi, pôsobením kyslíka, ozónu, tepelnej a svetelnej energie.

Vulkanizačné činidlá – látky schopné vytvárať chemickú reakciu priečne väzby medzi molekulami kaučukových uhl'ovodíkov. Zlepšujú sa vlastnosti ako pevnosť, tvrdosť, odrazová pružnosť, odolnosť voči vysokým a nízkym teplotám. Znižuje sa ťažnosť a trvalá deformácia. Najbežnejšie vulkanizačné činidlá sú: síra, selén, telúr, peroxidy, oxidy kovov, chinondioxidy, diamíny a diizokyonáty.

Urýchľovače vulkanizácie – patria medzi najdôležitejšie zložky gumárenských zmesí. Spolu a vulkanizačnými činidlami podstatne ovplyvňujú priebeh vulkanizácie a vlastnosti vulkanizátorov (odolnosť voči oxidácii, teplote, oderu). Ich hlavnou úlohou je urýchľovať sieťovanie reťazcov elastomérov. Významne skracujú čas vulkanizácie, čo vedie k nižšej spotrebe síry. V niektorých prípadoch umožňujú zníženie vulkanizačnej teploty.

Pomocné gumárenské prísady – sú lepiace živice, stužujúce živice, plastikačné činidlá, nadúvadlá, adhézne činidlá a pigmenty [1 – 3].

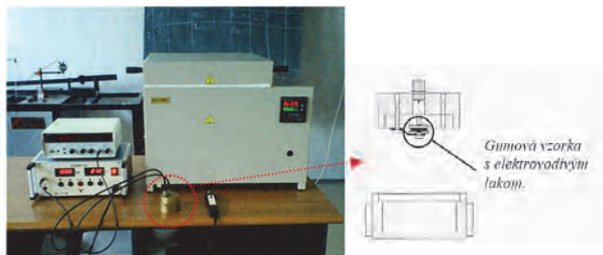
Elektrické vlastnosti polymérov

Polymér, práve takisto ako iná látka, pozostáva zo štruktúrnych elementov, ktoré majú vlastný elektrický náboj so schopnosťou prispôbiť sa vplyvu vonkajšieho elektrického poľa. Pohyblivosť takýchto elementárnych štruktúrnych nábojov vlastne predurčuje všetky elektrické vlastnosti. Kvôli názornosti je užitočné postaviť do kontrastu elektrické vlastnosti kovov a polymérov. Kovy, ako typické vodiče elektrického prúdu, majú pravidelnú atómovú štruktúru v ktorej sa môžu vonkajšie valenčné elektróny voľne pohybovať. Ak na kovový vodič pôsobí vonkajšie elektrické pole, dochádza k plynulému toku elektrónov. Kovy sú preto charakteristické vysokou elektrickou vodivosťou. Polyméry, v protiklade ku kovom, majú valenčné elektróny pevne viazané v kovalentných väzbách. Väzbové náboje sa teda nemôžu voľne pohybovať. Výsledné elektrické dipóly sa môžu pod vplyvom vonkajšieho elektrického poľa vychýliť v obmedzenej miere zo svojich rovnovážnych polôh, a tým orientovať do smeru tohto poľa [4]. Existencia pružných príťažlivých síl bráni takémuto posuvu nábojov v štruktúre a prejavuje sa v schopnosti polyméru akumulovať elektrickú energiu vo forme potenciálnej energie, ktorá sa dá získať späť po odstránení elektrického poľa. Polyméry sa teda správajú ako typické nevodiče – dielektriká. Schopnosť dielektrika akumulovať elektrickú energiu vo všeobecnosti charakterizujeme jeho permitivitou. Orientačný pohyb elementárnych dipólov polymérnych štruktúr je významne obmedzený vysokou viskozitou prostredia. Dipóly nestačia sledovať prípadné zmeny elektrického poľa okamžite, ale s určitým časovým oneskorením, čo sa prejaví v dielektrických stratách akumulovanej energie. Hlavné použitie polymérov v elektrotechnike spočíva teda prednostne v ich dielektrických izolačných vlastnostiach. Avšak s určitou minimálnou, pravou elektrickou vodivosťou musíme pri technických polymérnych výrobkoch počítať v dôsledku prítomnosti iónových nečistôt, vlhkosti, štruktúrnych defektov a nehomogenít, ktoré môžu zapríčiniť aj použité plnivá [5]. Elektrická vodivosť čistých polymérov je obvykle veľmi nízka. Prítomnosť mikronehomogenít v štruktúre však poskytuje možnosť vzniku voľného náboja (napr. rozhranie medzi amorfnou a kryštalickou fázou). Skôr sa však dá nízka eklektická vodivosť polymérov objasniť prítomnosťou iónových nečistôt. Mechanizmus prevodu iónových nábojov cez polymér je obdobný ako difúzia plynov, čomu nasvedčuje aj blízka aktivačná energia pre vodivosť a permeabilitu plynov. Absolútnym nevodičom je len vákuum. Všetky reálne dielektriká, teda aj polyméry, majú malú vlastnú vodivosť, ktorá je spôsobená pohybom elektrónov alebo iónov (prípadne cudzích iónov) [6 – 8].

Experiment

Meranie jednosmernej elektrickej vodivosti gumárenských zmesí sme vykonávali pomocou Pikoampérmetra

Amlifier E 316, zdroja napätia, kabeláže, elektrickej odporovej pece a držiaka vzorky (obr. 1).



Obr. 1 Aparatúra pre meranie jednosmernej vodivosti
Fig. 1 Apparatus for measuring the DC conductivity

Pre výpočet teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti platí vzťah:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{2kT}}, \quad (1)$$

kde je k Boltzmanova konštanta, T teplota, σ_0 predexpo-nenciálny faktor, E_a aktivačná energia.

V tab. 1 je uvedené chemické zloženie zmesí použitých na prípravu skúšobných vzoriek.

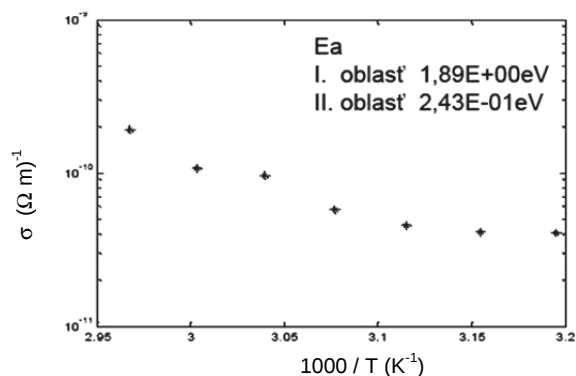
Tab. 1 Chemické zloženie gumárenských zmesí
Tab. 1 Chemical composition of the rubber compounds

Zložka zmesi	Obsah zložky v DSK		
	Zmes 1	Zmes 2	Zmes 3
SÍRA	1–2	1–2	2–3
SULFENAX	1–1,5	1–2	1–2
SKD 2	20–30	30–40	–
BUNA	50–60	–	–
KRALEX	–	–	130–145
ULTRASIL (Silika)	20–40	60–90	–
VULCAN (Sadze)	25–45	5–20	85–100
ZnO	2,8–3,5	2,2–2,8	4–9
DUSANTOX	1–2	1–2	1–2
FLECTOL	1,5–2,5	1,5–2,5	1,3–1,6
STEARIN	1,7–2,2	1,0–1,5	1,7–2,2
Podiel sadzí v zmesi (%)	20,5	6,0	35,0
Podiel siliky v zmesi (%)	13,5	30,0	–

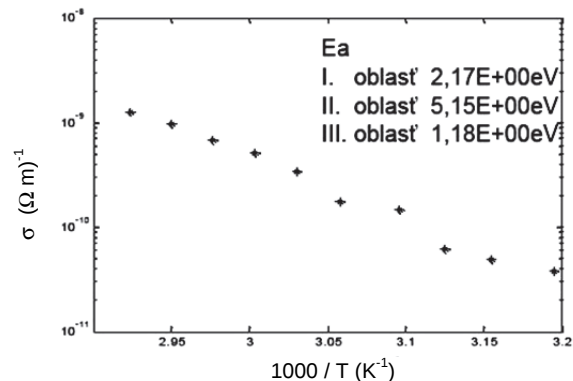
Cieľom meraní bolo zistiť citlivosť metódy merania elektrickej vodivosti na homogenitu distribúcie plnív. Skúmali sa tri zmesi, ktoré boli pripravené vo forme hranolov s približne štvorcovou základňou s plochou podstavy cca 100 cm² a hrúbkou cca 2 mm. Z materských vzoriek boli vyseknuté na rôznych miestach tri vzorky kruhového tvaru s priemerom 12 mm (1A, 1B, 1C – zmes 1; 2A, 2B, 2C – zmes 2; 3A, 3B, 3C – zmes 3).

Vzorky sa pomocou odporovej pece zahrievali v teplotných intervaloch 40 – 80 °C a meral sa za konštantného napätia pretekajúci prúd. Následne sa určila elektrická vodivosť a aktivačná energia v rôznych oblastiach teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti.

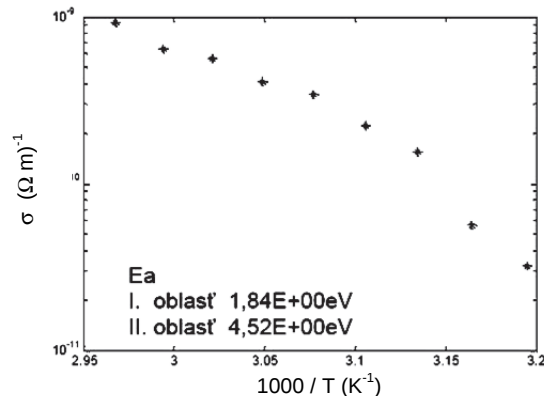
Vodivostné charakteristiky a vypočítané hodnoty aktivačných energií pre tri vzorky vyrobené zo zmesi 1 sú znázornené na obr. 2 až 4.



Obr. 2 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 1 – vzorka 1A
Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 1 – sample 1A

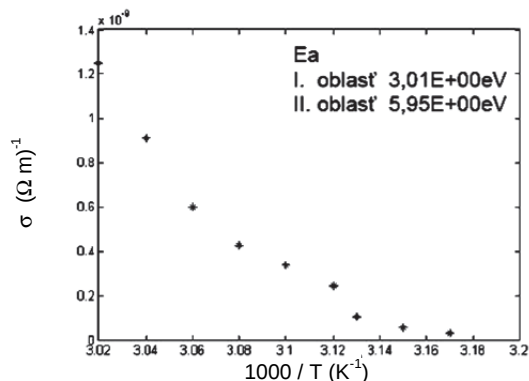


Obr. 3 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 1 – vzorka 1B
Fig. 3 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 1 – sample 1B

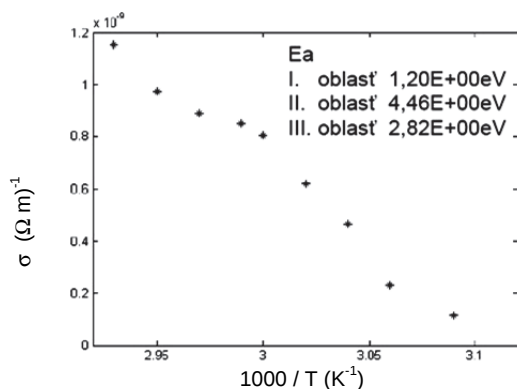


Obr. 4 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 1 – vzorka 1C
Fig. 4 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 1 – sample 1C

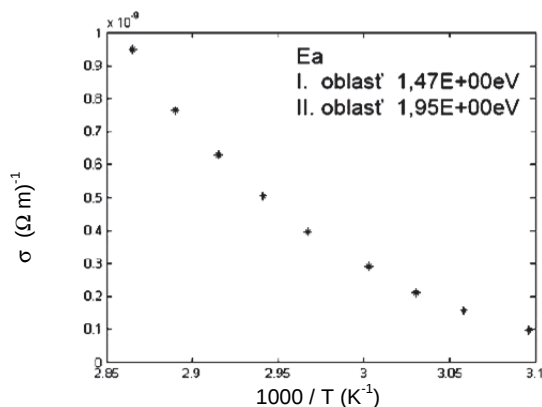
Na obr. 5 až 7 sú znázornené teplotné závislosti jednosmernej vodivosti a hodnoty aktivačných energií pre tri vzorky vyrobené zo zmesi 2.



Obr. 5 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 2 – vzorka 2A
Fig. 5 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 2 – sample 2A

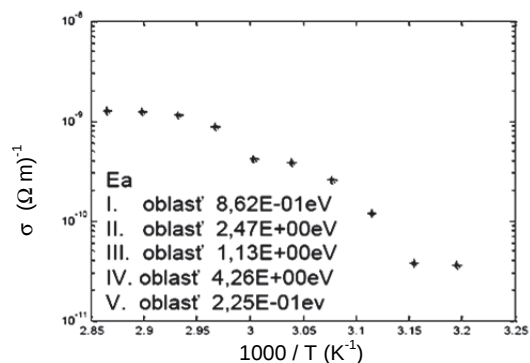


Obr. 6 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 2 – vzorka 2B
Fig. 6 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 2 – sample 2B

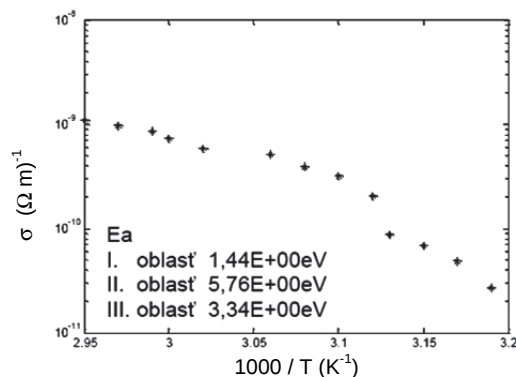


Obr. 7 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 2 – vzorka 2C
Fig. 7 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 2 – sample 2C

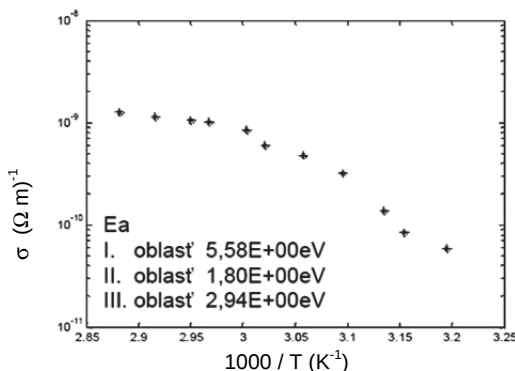
Závislosť vodivosti od teplotného koeficienta $1000/T$ a aktivačné energie pre zmes 3 sú uvedené na obr. 8 až obr. 10. Táto zmes vykazovala najväčšie rozdiely medzi meranými hodnotami u jednotlivých vzoriek. Najvyššia hodnota aktivačnej energie v oblasti I je zaznamenaná pre vzorku 3C, ktorá sa výrazne líši od vzoriek 1C a 2C. Merania ukázali, že disperzia sadzí v zmesi 3 má najhoršiu kvalitu.



Obr. 8 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 3 – vzorka 3A
Fig. 8 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 3 – sample 3A



Obr. 9 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 3 – vzorka 3B
Fig. 9 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 3 – sample 3B



Obr. 10 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti: zmes 3 – vzorka 3C
Fig. 10 Temperature dependence of electrical conductivity: compound 3 – sample 3C

Záver

Všetky vzorky zo všetkých zmesí vykazovali pokles elektrickej vodivosti s klesajúcou teplotou, čo je charakteristické pre izolanty a polovodiče. Na druhej strane možno vidieť veľký rozptyl aktivačných energií pre elektrický transport v rôznych oblastiach teplotnej závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti (označené ako oblasti I apod.). Tieto kvázilineárne oblasti boli zvolené, preložené priamkami a bola vypočítaná príslušná aktivačná energia. Menil sa aj počet identifikovaných oblastí a teda počet vodivostných

mechanizmov. Všetky tri vzorky jednoznačne vykazujú nehomogenitu distribúcie plniva, čo vidieť z rozptylu hodnôt aktivačných energií elektrického transportu.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená projektom VEGA 1/0385/14 a projektom „Centrum pre testovanie kvality a diagnostiku materiálov“, ITMS kód 26210120046 Operačného programu Výskum a vývoj.

Literatúra

- [1] PREKOP, Š., VÁRKOLY, L., KUČMA, A., ĎURIŠ, Š., FEDOROVÁ, E., MATUŠČINOVÁ, A., MICHÁLEK, J. *Gumárenská technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 1998. ISBN 80-7100-483-9.

- [2] HOLZMÜLLER, W., ALTENBURG, K. *Fyzika polymérov*. Praha, 1966.
- [3] DUCHÁČEK, V. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Praha: VŠCHT, 1999.
- [4] MARK, J. E., EISENBERG, A., GRAESSLEY, W. W., MANDELKERN, L., KOENIG, J. L. *Physical Properties of Polymers*. Washington: Am. Chem. Society, 1984.
- [5] ŠIMEK, I. *Fyzika polymérov*. Bratislava: Slovenská vysoká škola technická, 1987.
- [6] BERND, J. *Conductivity measurement for rubber compound qualification*. Polymeric Materials, Halle (Saale), Germany, 2002.
- [7] LEH, H. H., ILISH, S., RADUSCH, H. J. *Online electrical conductivity – a method for monitoring and characterising the mixing process of carbon black filled rubber compounds*. Kautschuk Gummi Kunststoffe KGK, 2003.
- [8] VICÉNIK, R., ŠPAČEK, J. *Electroconductivity monitoring of rubber compound at mixing process*. In *18th Slovak Rubber Conference*, Púchov, 2006. ISBN 80-969189-6-6.

První minielektrárna tzv. „Greensteel“ vize uvedena do provozu

Stahl Aktuell

03.08.2016

Ve Velké Británii byla uvedena do provozu první minielektrárna, která byla koncipována tak, aby na požádání zásobovala ocelárny energií z obnovitelných zdrojů. Tím by se měla přiblížit vize nového, čistého a konkurenceschopného britského ocelářského průmyslu. Aliance GFG – kooperační sdružení různých oblastí obchodu v majetku obchodníka se surovinami Liberty House plánuje výstavbu celostátní sítě takových minielektráren. Liberty House patří také k uchazečům o britskou ocelářskou huť Tata Steel v Port Talbot. Podle představ Liberty House a SIMEC Power by mělo ve Velké Británii vzniknout celkem 14 takových minielektráren pro špičkové zatížení, a sice poblíž energeticky nejintenzivnějších průmyslových komplexů. Tím by mělo být s malými náklady zajištěno kontinuální čisté zásobování elektrickým proudem v období vysoké poptávky i tehdy, když nebude k dispozici žádný proud ze solárních nebo větrných elektráren.

Posco sází na globální automobilový trh

Stahl Aktuell

30.08.2016

Jihokorejský výrobce oceli Posco vidí svoji budoucnost stále více jako dodavatel vysoce jakostních plechů pro automobilní průmysl a chce bodovat jako jeden z dodavatelů, který bude zásobovat světový trh v tomto odvětví prémiovými výrobky. Již dnes vyrábějí Jihokorejci kolem deseti procent těchto jakostních plechů, montovaných do automobilů. V lednu tohoto roku představilo Posco na automobilové výstavě v Detroitu své oceli TWIP. V protikladu ke konvenčním ocelím, u kterých se plastické tváření děje pomocí putování dislokací v krystalové struktuře, je v těchto TWIP ocelích aktivní ještě deformační mechanismus s pomocí tvorby tzv. dvojčat. V květnu koncern rozhodl vybudovat pro celosvětově největší automobilní trh v Číně dva velké provozy vyrábějící ocel pro automobily.

Železná ruda koncem roku u 49 USD za tunu

Stahl Aktuell

31.08.2016

Železná ruda stojí v současné době kolem 60 USD za tunu. Podle odhadu Commerzbank není ale tato cenová úroveň oprávněná. Podle vyjádření státního australského výzkumného ústavu a velkých producentů železné rudy je nabídka dále rozšiřována. Současně ale hrozí mírný propad poptávky, protože Čína jednak v poslední době dovezla víc rudy, než potřebuje a dále se v Číně přijímají opatření k omezení výroby oceli a snížení výrobních kapacit. Proto se předpokládá pokles ceny.