

Исследование влияния углеродных наполнителей на проявление эффекта тензорезистивности в шинных регенератах

Н. В. Шадрин, К. П. Антоев

Показана возможность разработки электропроводящей резины на основе промышленно выпускаемого шинного регенерата РШТ-4 и регенерата Рег-1, полученного в лабораторных условиях, и электропроводящих углеродных наполнителей. В качестве электропроводящих наполнителей использованы технический углерод (ТУ) марки OMCARB CH85 производства ООО «Омсктехуглерод» и углеродные волокна (УВ) Teraх-e HTS-45 производства Toho Tenax America. Исследованы вулканизационные и реометрические свойства регенератов с различным содержанием антискорчинга Сантогард PVI и электропроводящих наполнителей. Исследование физико-механических свойств регенератов показало, что введение и увеличение содержания электропроводящих ТУ и УВ в регенератах Рег-1 и РШТ-4, приводит к постепенному уменьшению относительного удлинения при разрыве, но при этом прочность при растяжении и твердость по Шору А повышаются, что свидетельствует об усиливающем эффекте наполнителей. Исследовано проявление эффекта тензорезистивности в полученных регенератах в зависимости от содержания электропроводящих наполнителей. Показано, что добавление электропроводящего ТУ в Рег-1 и РШТ-4 придает материалу электропроводность с проявлением эффекта тензорезистивности, то есть снижение сопротивления при сжатии, а добавление УВ приводит к обратному эффекту — к повышению электрического сопротивления при сжатии. Предложены возможные механизмы проявления тензорезистивности при введении электропроводящего ТУ и снижения электропроводности при введении УВ.

Ключевые слова: шинный регенерат, вулканизационные свойства, электропроводность, тензорезистивность, углеродные волокна, электропроводящий технический углерод.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-4-50-59

Введение

Проблема утилизации шин и других отходов резинотехнических изделий (РТИ) стоит достаточно остро. На сегодняшний день, по оценкам независимых экспертов, незаконно сжигается до 20 % общего количества отходов, а более 60 % используется населением или в системе благоустройства дворовых и уличных территорий (клумбы, бордюры), либо направляется на захоронение на полигоны и несанкционированные свалки [1]. Отработанные шины путем измельчения перерабатывают в резиновую крошку, которую в дальнейшем используют в качестве наполнителей в асфальтобетон, тротуарную плитку, покрытие для спортивных площадок [2].

Одним из направлений утилизации резино-содержащих отходов, в частности изношенных шин, является получение регенерата, способного смешиваться, перерабатываться и вулканизоваться снова [3 – 5]. Однако из-за низких показателей физико-механических свойств регенерата, как правило, его используют только в качестве добавки в резиновые смеси. Поэтому получение регенерата, с высоким комплексом свойств, который можно использовать в качестве основного материала при изготовлении различных резинотехнических изделий, в том числе обладающих специальными свойствами, например, электропроводностью, является актуальной задачей.

Цель работы — исследования влияния электропроводящих углеродных наполнителей на ком-

плекс технологических, физико-механических и электропроводящих свойств шинных регенератов.

Экспериментальная часть

В качестве эластомерной матрицы использованы два разных регенерата. Первый регенерат (далее Рег-1) изготовлен в лабораторных условиях на основе резиновой крошки производства НПО «СИБПРОММАШ» с размером частиц 0,5 – 1,0 мм. Второй регенерат (далее РШТ-4) производства ООО «БОНУС» изготовлен в соответствии со стандартом ассоциации «ШИНОЭКОЛОГИЯ» — «Регенерат шинный термомеханический» СТО 2511-002-58146599-2008 с заявленной условной прочностью при растяжении 4,0 – 6,0 МПа, относительным удлинением 180 – 260 % и твердостью по Шору А 40-62 единиц. В качестве электропроводящего наполнителя использованы высокоструктурный электропроводящий технический углерод (ТУ) марки OMCARB CN85 производства ООО «Омсктехуглерод» с удельной поверхностью по многоточечной адсорбции азота (NSA) 63 – 75 м²/г и углеродные волокна Tenaх-e HTS-45 производства Toho Tenaх America, Inc. со средней длиной волокон 3 – 5 мм и диаметром 0,007 мм. Кроме этого, в состав регенератов также вошли стеариновая кислота (CAS 57-11-4), сера (CAS 7704-34-9), алтакс (CAS 120-78-5), дифенилгуанидин (ДФГ)(CAS 102-06-7) и антикорчинг Сантогард PVI (N-циклогексилтиофталимид).

Изготовление Рег-1 состоит из следующих последовательных этапов:

предварительное смешение резиновой крошки со стеариновой кислотой в камере резиносмесителя Книдер X(S)N-3 (КНР) в течение 15 мин при скорости переднего ротора 35 об/мин, заднего ротора 28 об/мин и при температуре 85 – 95 °С;

смешение композиции на лабораторных вальцах См350 150/150 в течение 40 мин при температуре 30 – 40 °С и зазоре между валками 0,4 мм, фрикции 1:1,4, скорости переднего валка 24 мин⁻¹, заднего — 34 мин⁻¹ (процесс пластикации);

смешение композиции на лабораторных вальцах См350 150/150 в течение 30 мин при температуре 55 – 65 °С и зазоре между валками 0,2 мм, фрикции 1:1,4, скорости переднего валка 24 мин⁻¹, заднего — 34 мин⁻¹ (процесс регенерации).

Введение электропроводящего ТУ в шинные регенераты, вулканизирующей группы (алтакс, дифенилгуанидин и сера) и замедлителя подвулканизации (PVI) проведено на лабораторных вальцах См350 150/150 при зазоре между валками 2 – 4 мм,

фрикции 1:1,4, скорости переднего валка 24 мин⁻¹, заднего — 34 мин⁻¹.

Образцы для исследований вулканизировали в вакуумном гидравлическом прессе Y1000D (КНР) при температуре 155 °С в течение 15 мин. Исследование вулканизационных и реометрических свойств регенератов проведено на анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000 производства Alpha-technologies (США) согласно ГОСТ Р 54547–2011. Физико-механические показатели определяли на испытательной машине UTS-20K (Германия) согласно ГОСТ 270–75. Твердость по Шору А оценивали согласно ГОСТ 263–75. Исследование тензорезистивности проведено на испытательной машине UTS-20K (Германия) с использованием лабораторного блока питания и цифровых мультиметров Uni-T UT890C и UT533.

Результаты и обсуждения

В предыдущих работах [6, 7] было обнаружено, что Рег-1 подвержен подвулканизации. Время начала подвулканизации составляло 0,4 – 0,6 мин. Подверженность подвулканизации, вследствие преждевременной сшивки макромолекул каучука, не позволяет материалу полностью заполнить полость прессформы в момент формирования готового изделия. Поэтому, для устранения данной проблемы в Рег-1 был добавлен замедлитель вулканизации Сантогард PVI, который является одним из наиболее эффективных и широко используемых замедлителей подвулканизации (антикорчинг) [7, 8].

Для выбора оптимального количества антикорчинга, были рассмотрены композиции Рег-1 с содержанием PVI 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 масс. ч. Рецептурный состав и вулканизационные характеристики Рег-1 с разным содержанием PVI приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при введении PVI в Рег-1 скорость вулканизации уменьшается более чем в 2 раза, а время подвулканизации и время достижения оптимума вулканизации увеличивается более чем 3,5 и 2,5 раза соответственно. Снижение скорости вулканизации происходит путем связывания ускорителей вулканизации в резиновой смеси с образованием неактивных промежуточных продуктов, что приводит к временному выведению ускорителя из процесса вулканизации [9]. После достижения температуры вулканизации (150 °С и выше) эти промежуточные продукты распадаются на фрагменты и начинают участвовать в образовании вулканизационной сетки. Введение PVI

Таблица 1

Вулканизационные характеристики Рег-1 (состав в масс. ч.: Рег-1 — 100,0, S — 1,0, ДФГ — 0,5, Альтакс — 1,0) с разным содержанием PVI

Table 1

Curing characteristics of Reg-1 (composition in mass parts: Reg-1 — 100.0, S — 1.0, DFG — 0.5, Altax — 1.0) with different PVI contents

№	Вулканизационные характеристики при 155 °С	Содержание PVI в регенерате, масс. ч.				
		—	1	1,5	2	2,5
1	Максимальный крутящий момент, $S'_{\text{макс}}$, дНм	24,93	19,38	17,59	17,47	16,66
2	Минимальный крутящий момент, $S'_{\text{мин}}$, дНм	3,90	4,30	4,18	4,11	4,05
3	Степень шивки, $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дН·м	21,03	15,08	13,41	13,36	12,61
4	Скорость вулканизации, мин^{-1}	50,50	23,80	20,12	21,98	21,27
5	Время подвулканизации, t_5 , мин	0,53	0,78	1,12	1,77	1,92
7	Оптимум вулканизации, t_{90} , мин	2,51	4,98	6,09	6,32	6,62

Таблица 2

Вулканизационные характеристики Рег-1 и РШТ-4 при различном содержании ТУ и УВ

Table 2

Curing characteristics of Reg-1 and RShT-4 with different CB and CF contents

№	Показатели	Содержание наполнителя, масс. ч.				
		—	5,0	10,0	15,0	20,0
Вулканизационные характеристики Рег-1 с ТУ						
1	Максимальный крутящий момент, $S'_{\text{макс}}$, дНм	17,47	11,32	15,14	13,7	13,77
2	Минимальный крутящий момент, $S'_{\text{мин}}$, дНм	4,11	3,54	5,71	7,32	10,62
3	Степень шивки, $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дН·м	13,36	7,78	9,43	6,38	3,15
4	Время подвулканизации, t_5 , мин	1,77	1,9	1,69	2,1	1,77
5	Оптимум вулканизации, t_{90} , мин	6,32	6,81	6,86	8,74	7,89
Вулканизационные характеристики Рег-1 с УВ						
1	Максимальный крутящий момент, $S'_{\text{макс}}$, дНм	17,47	13,17	12,95	5,49	12,68
2	Минимальный крутящий момент, $S'_{\text{мин}}$, дНм	4,11	3,30	3,62	1,56	4,39
3	Степень шивки, $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дН·м	13,36	9,87	9,33	3,93	8,29
4	Время подвулканизации, t_5 , мин	1,77	0,99	2,50	1,06	2,29
5	Оптимум вулканизации, t_{90} , мин	6,32	5,15	6,58	5,99	7,40
Вулканизационные характеристики РШТ-4 с ТУ						
1	Максимальный крутящий момент, $S'_{\text{макс}}$, дНм	8,6	6,6	7,4	11,46	12,97
2	Минимальный крутящий момент, $S'_{\text{мин}}$, дНм	1,77	2,37	3,83	6,17	7,82
3	Степень шивки, $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дН·м	6,83	4,23	3,57	5,29	5,15
4	Время подвулканизации, t_5 , мин	0,83	0,99	1,11	1,97	0,65
5	Оптимум вулканизации, t_{90} , мин	3,25	4,64	5	4,4	5,15
Вулканизационные характеристики РШТ-4 с УВ						
1	Максимальный крутящий момент, $S'_{\text{макс}}$, дНм	8,6	4,86	4,36	5,49	10,87
2	Минимальный крутящий момент, $S'_{\text{мин}}$, дНм	1,77	1,21	1,54	1,56	1,76
3	Степень шивки, $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дН·м	6,83	3,65	2,82	3,93	9,11
4	Время подвулканизации, t_5 , мин	0,83	1,05	0,68	1,06	1,18
5	Оптимум вулканизации, t_{90} , мин	3,25	5,48	4,21	5,99	4,03

отражается на степени сшивки вулканизата, которая косвенно характеризуется разницей крутящих моментов ($S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$) [10]. С увеличением содержания PVI, степень сшивки уменьшается. При введении 2,5 масс. ч. PVI степень сшивки уменьшается на 40 % по сравнению с Рег-1 без антикорчинга.

На основе полученных данных, для введения электропроводящих наполнителей, был выбран Рег-1 с 2 масс. ч. PVI, как оптимальный состав для дальнейшей модификации резины и продолжительность вулканизации образцов 15 минут.

Для исследования влияния ТУ и УВ на электропроводность регенератов, в Рег-1 и РШТ-4 введены 5, 10, 15 и 20 масс. ч. электропроводящего ТУ и коротких УВ. В состав регенератов в том числе вошли, в масс. ч.: 1,0 S; 0,5ДФГ; 1,0 алътакс; 2 PVI.

Из табл. 2 видно, что введение ТУ в Рег-1 не приводит к существенному изменению времени подвулканизации (t_z) и времени достижения оптимума вулканизации (t_{90}). Однако при введении ТУ в Рег-1 наблюдается существенное снижение степени сшивки ($S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$) вулканизатов. Степень сшивки Рег-1 с 20 масс. ч. ТУ на 70 % ниже по сравнению с исходным. Это видимо связано с тем, что ТУ экранирует макромолекулы каучука препятствуя их поперечной сшивке через сульфидные связи в процессе вулканизации.

При введении УВ в Рег-1 также не происходит существенного изменения времени подвулканизации и времени достижения оптимума вулканизации и наблюдается снижение степени сшивки вулканизатов, но в отличие от образцов с ТУ, у образцов с УВ наблюдается разброс показателей. Нет линейной зависимости свойств от увеличения концентрации УВ. Возможно, это связано с геометрическими формами УВ и их расположением (направлением) внутри резиновой смеси в момент вулканизации.

У исходного РШТ-4 показатель $S'_{\text{мин}}$, характеризующий вязкость резиновой смеси при данной температуре, на 55 % меньше по сравнению с исходным Рег-1. Кроме того, показатели подвулканизации, оптимума вулканизации и степени сшивки примерно в 2 раза меньше по сравнению с исходным Рег-1. Поэтому, при введении ТУ и УВ снижение данных показателей происходит не столь существенно. Например, степень сшивки РШТ-4 при введении 20 масс. ч. ТУ уменьшается всего лишь на 24 %. Аналогично с Рег-1, при наполнении РШТ-4 УВ наблюдается увеличение разброса показателей по сравнению с наполнением ТУ.

Результаты исследования физико-механических показателей регенератов, наполненных ТУ и

УВ представлены на рис. 1. Оба регенерата имеют хорошую эластичность. Относительное удлинение исходных Рег-1 и РШТ-4 составляют 180 и 200 %, но введение и увеличение содержания электропроводящих наполнителей приводит к его постепенному уменьшению (рис. 1а, 1б). Уменьшение относительного удлинения при разрыве вероятно связано с проблемой распределения и диспергирования наполнителей в матрице регенератов. Прочность при растяжении Рег-1 как исходного, так и наполненного, примерно в 2 раза выше по сравнению с РШТ-4. При введении электропроводящих ТУ и УВ прочность при растяжении обоих регенератов повышается, что свидетельствует об усиливающем влиянии наполнителей (рис. 1с – 1д). При введении ТУ и УВ твердость по Шору А обоих регенератов повышается (рис. 1е – 1ф).

Тензорезистивность наполненных регенератов, то есть изменение омического сопротивления при их механической деформации [11], исследована на разрывной машине в режиме сжатия, показания электрического тока определяли при постоянном напряжении 10 В. Для этого образец электропроводящего регенерата в виде цилиндрического столбика высотой 15 мм и диаметром 15 мм закрепляли между токопроводящими пластинами из меди и через диэлектрическую подложку подвергали сжатию. По мере деформирования образца одновременно фиксировали нагрузку и электрический ток.

Результаты измерения удельного сопротивления образцов наполненных Рег-1 и РШТ-4 в зависимости от нагрузки на сжатие представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Результаты измерения сопротивления образцов регенератов, содержащих 5 и 10 масс.ч. ТУ и УВ, за исключением Рег-1 с 10 масс.ч. ТУ не представлены из-за их высокого удельного сопротивления, которое не удалось зафиксировать с помощью мультиметров Uni-T UT890С и UT533.

На рис. 2а – 2д видно, что по мере роста степени сжатия образцов регенератов с электропроводящим ТУ, удельное сопротивление снижается, что свидетельствует об увеличении проводимости. Повышение концентрации ТУ в обоих регенератах приводит к уменьшению измеряемого сопротивления и диапазона его изменения при сжатии. Удельное сопротивление образцов РШТ-4 при тех же концентрациях ТУ существенно выше по сравнению с Рег-1. Характер кривых зависимости сопротивления от сжатия между образцами Рег-1 и РШТ-4 также отличается. У Рег-1 с ТУ при малых нагрузках на сжатие до 120 Н сопротивление резко уменьшается и затем до 300 Н практически не

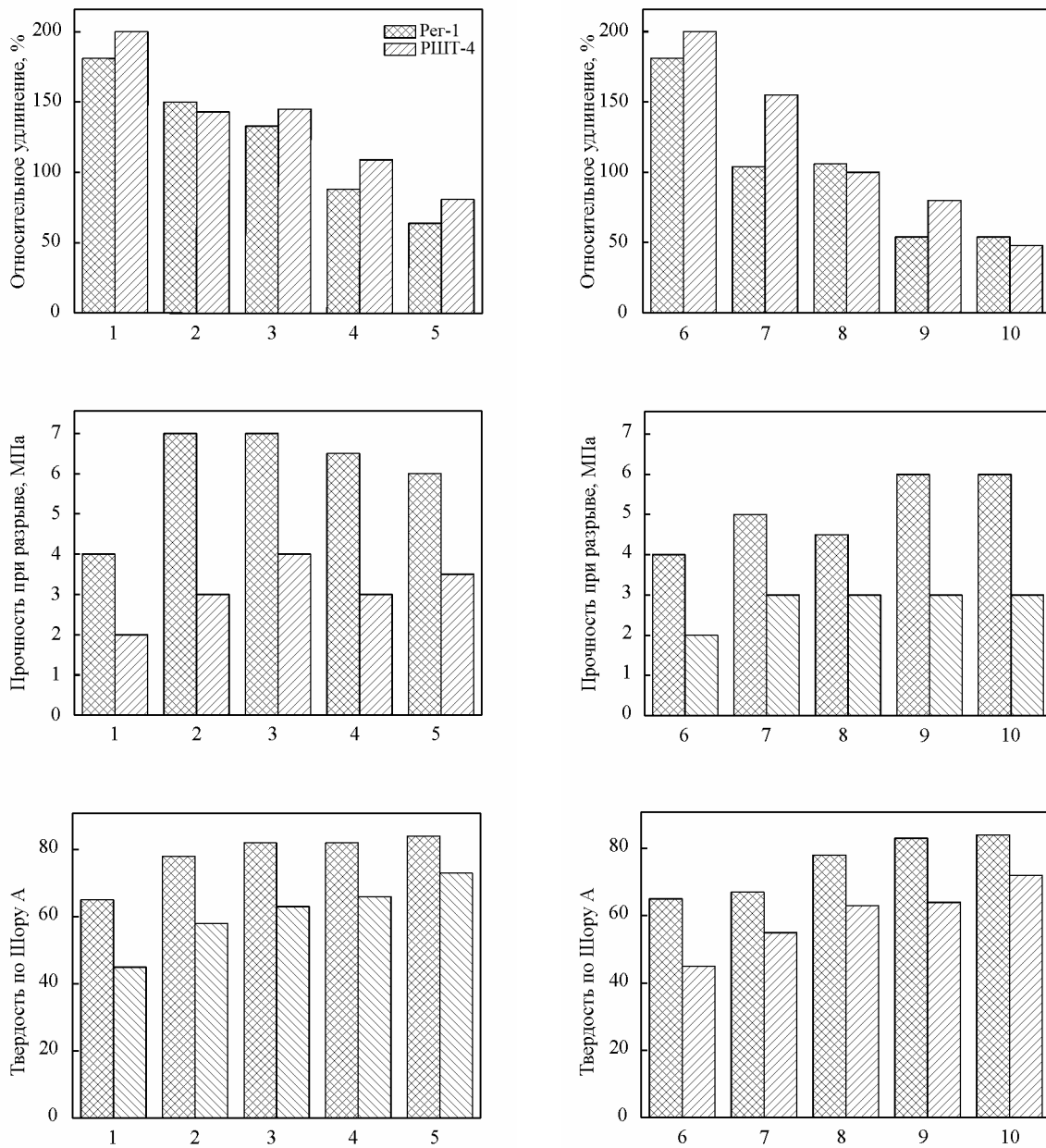


Рис. 1. Физико-механические свойства Рег-1 и РШТ-4, наполненных ТУ, в масс. ч.: 1 — без ТУ, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20; и УВ, в масс. ч.: 6 — без УВ, 7 — 5, 8 — 10, 9 — 15, 10 — 20.

Fig. 1. Physical and mechanical properties of Reg-1 and RShT-4 filled with technical specifications, in wt. parts: 1 — without CB, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20; and CF, in wt. parts: 6 — without CF, 7 — 5, 8 — 10, 9 — 15, 10 — 20.

меняется. У РШТ-4 с ТУ при малых нагрузках до 120 Н изменение сопротивления происходит скачкообразно, без явно выраженной закономерности, а затем наблюдается постепенное уменьшение сопротивления по мере увеличения нагрузки без выхода на плато. Разница в зависимостях изменения

сопротивления от сжатия между Рег-1 и РШТ-4, наполненных электропроводящим ТУ, возможна обусловлена их структурным отличием, которое определяется технологией их получения и составом исходного сырья. Промышленный РШТ-4 получали термомеханическим путем при темпера-

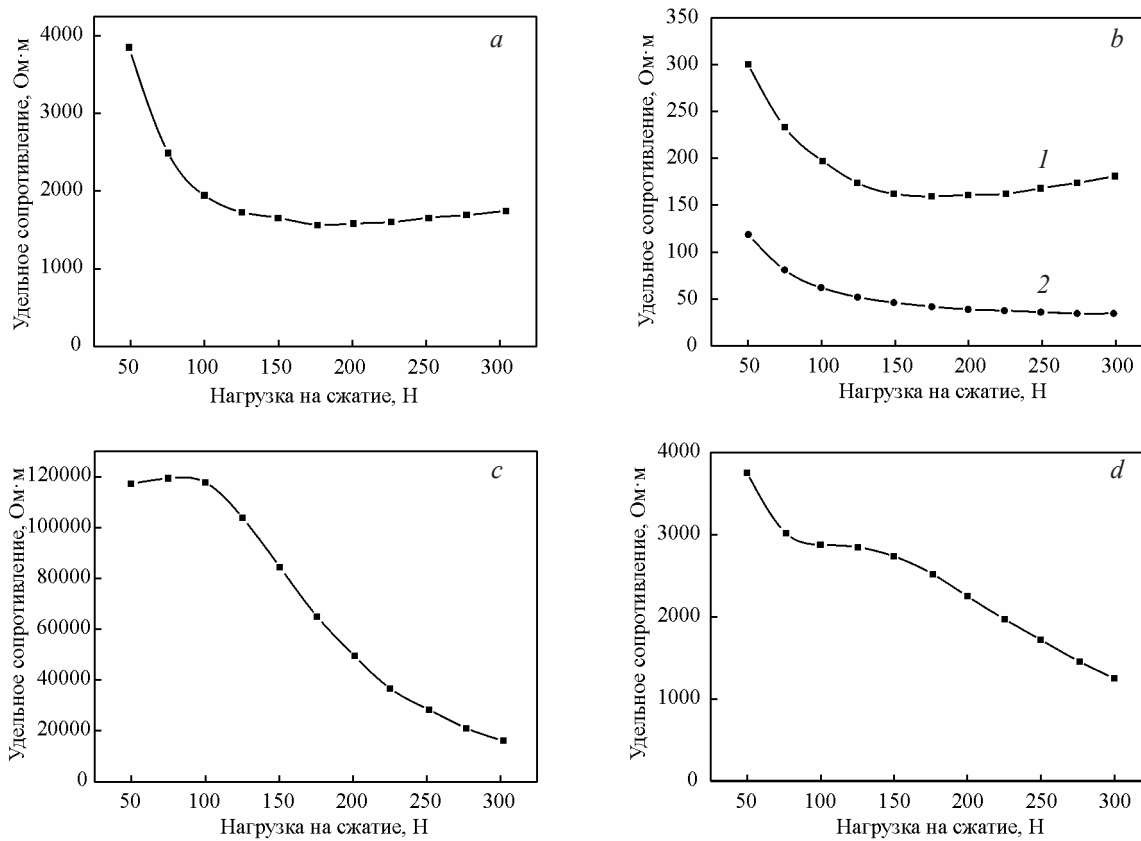


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от нагрузки на сжатие образцов Рег-1 (*a, b*) и РШТ-4 (*c, d*) с разным содержанием электропроводящего ТУ, в масс. ч.: *a* — 10, *b* — 15 (1), 20 (2), *c* — 15, *d* — 20.

Fig. 2. Dependence of resistivity on compressive load of specimens Reg-1 (*a, b*) and RShT-4 (*c, d*) with different contents of electrically conductive CB, in wt. parts: *a* — 10, *b* — 15 (1), 20 (2), *c* — 15, *d* — 20.

туре 300 °С, а Рег-1 — на валковом оборудовании с поддержанием температуры регенерации не выше 65 °С.

Уменьшение сопротивления образцов регенератов при сжатии можно объяснить проявлением эффекта туннелирования электронов вследствие сокращения расстояния между электропроводящими частицами. Известно [12], что электропроводимость у резин возникает за счет туннельного тока, когда между частицами электропроводящего наполнителя существуют зазоры, заполненные резиной. Этот зазор работает как потенциальный барьер, и электроны проходят по этому зазору за счет тепловых флуктуаций, что вызывает электропроводность. Туннельный ток чувствителен к расстоянию, так как он изменяется обратно пропорционально по экспоненте в зависимости от изменения расстояния. При сжатии материала расстояние между частицами электропроводяще-

го наполнителя сокращается и интенсивность тока электронов повышается. Схематические изображения возникновения электропроводности у полимеров, наполненных электропроводящими частицами ТУ представлено на рис. 4.

При наполнении регенератов электропроводящими УВ наблюдается обратная картина. По мере увеличения степени сжатия, сопротивление, наоборот, возрастает (рис. 3*a – 3d*). Исключение составляет лишь РШТ-4 с 15 масс. ч. УВ, где наблюдается скачкообразное снижение сопротивления. Рост сопротивления по мере повышения степени сжатия свидетельствует об уменьшении проводимости вследствие увеличения потенциального барьера.

Повышение сопротивления при сжатии образцов регенератов, наполненных электропроводящим УВ связано с их геометрической формой и взаимным расположением в матрице, а также анизотропностью проводимости [13, 14]. Короткие

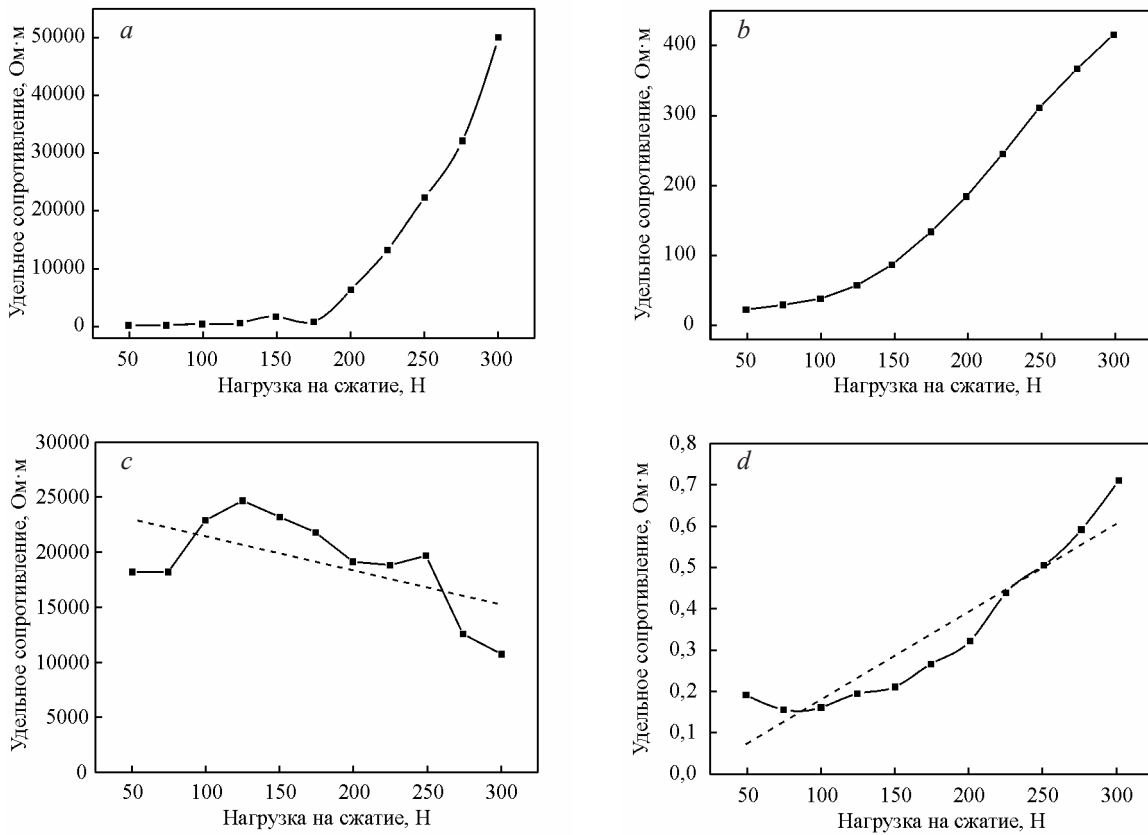


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от нагрузки на сжатие Рег-1 (a, b) и РШТ-4 (c, d) с разным содержанием электропроводящего УВ, в масс. ч.: a — 15, b — 20, c — 15, d — 20.

Fig. 3. Dependence of resistivity on compressive load of Reg-1 (a, b) and RShT-4 (c, d) with different contents of electrically conductive CF, in wt. parts: a — 15, b — 20, c — 15, d — 20.

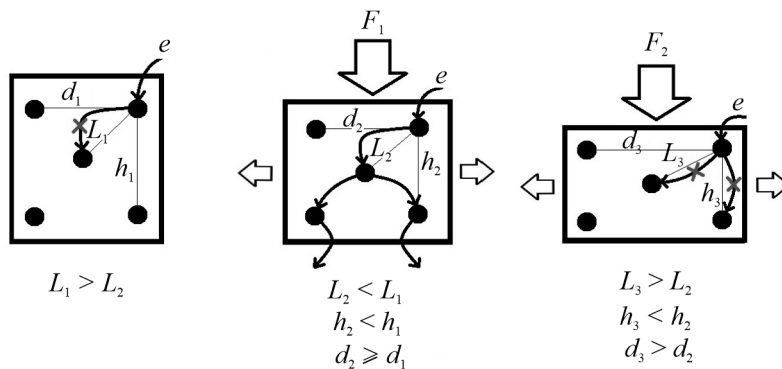


Рис. 4. Схематическое изображение возникновения электропроводности у полимеров, наполненных электропроводящим УВ.

Fig. 4. Schematic representation of the emergence of electrical conductivity in polymers filled with electrically conductive UV.

УВ, в отличие от высокоструктурированного УВ, не могут образовывать плотную непрерывную пространственную сетку. На рис. 5 представлено схе-

матическое изображение механизма, по которому может происходить повышение сопротивления при увеличении степени сжатия регенератов с УВ.

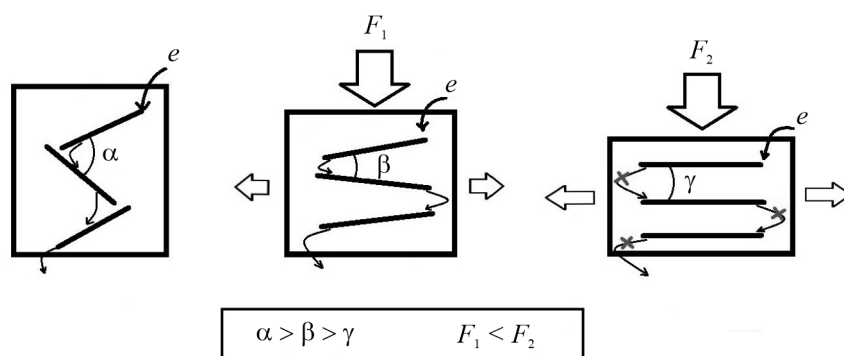


Рис. 5. Схематическое изображение механизма повышения сопротивления при увеличении степени сжатия.

Fig. 5. Schematic representation of the mechanism for increasing resistance with increasing compression ratio.

По мере увеличения степени сжатия, образцы регенератов деформируются, расширяясь в перпендикулярном направлении относительно оси приложенной нагрузки. При этом хаотически расположенные в объеме материала волокна начинают ориентироваться вдоль оси расширения, что приводит к увеличению расстояния между кончиком волокна, по которому может протекать ток, что в свою очередь приводит к повышению сопротивления.

Выводы

Использование антискорчинга Сантогард РVI позволило снизить склонность к подвулканизации регенерата Рег-1 до 3 раз. Показано, что введение электропроводящего технического углерода марки OMCARB CN85 и углеродных волокон марки Tenax-e HTS-45 приводит к снижению плотности сшивки вулканизированных регенератов Рег-1 и РШТ-4. У РШТ-4, как исходного, так наполненного, вязкость резиновой смеси, а также показатели подвулканизации, оптимума вулканизации и степени сшивки примерно в 2 раза меньше по сравнению с Рег-1.

Показало, что введение и увеличение содержания электропроводящих ТУ и УВ в регенератах Рег-1 и РШТ-4, приводит к постепенному уменьшению относительного удлинения при разрыве, но при этом прочность при растяжении и твердость по Шору А повышаются, что свидетельствует об усиливающем влиянии наполнителей.

Добавление электропроводящего ТУ в Рег-1 и РШТ-4 придает материалу электропроводность с проявлением эффекта тензорезистивности,

то есть снижением сопротивления при сжатии. Модификация регенератов Рег-1 и РШТ-4 короткими углеродными волокнами приводит к обратному эффекту — повышению электрического сопротивления при сжатии.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН грант №13 ЦКП.21.0016.

Литература/References

1. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года, Распоряжение Правительства №84-р от 25.01.2018. Strategiya razvitiya promyshlennosti po obrabotke, utilizacii i obezvrezhivaniyu othodov proizvodstva i potrebleniya na period do 2030 goda [Strategy for the development of the industry for the processing, recycling and neutralization of production and consumption waste for the period up to 2030]. Government Decree No. 84-r dated 01/25/2018.
2. Вольфсон С.И., Фафурина Е.А., Фафурина А.В. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий. Вестник Казанского технологического университета, 2011, №1, <https://cyberleninka.ru/article/n/metody-utilizatsii-shin-i-rezinotekhnicheskikh-izdeliy>.
- Vol'fson S.I., Fafurina E.A., Fafurina A.V. Metody utilizacii shin i rezinotekhnicheskikh izdelij [Methods for recycling tires and rubber products]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Herald of Kazan Technological University], 2011, no. 1, pp. 74 – 79.
3. Sadhan K.D., White Jim R. Rubber technologist's Handbook, Shropshire, UK, 2001, 576 p.

4. Николошкин Н.Н., Кондрашков А.С., Соколов М.В. и др. Способ девулканизации резиновой крошки на валковом оборудовании. Молодой ученый, 2011, № 12 (35), т. 1, с. 34 – 36, <https://moluch.ru/archive/35/4021/>.
- Nikol'yukin N.N., Kondrashkov A.S., Sokolov M.V. et al. Sposob devulkanizatsii rezinoy kroschki na valkovom oborudovanii [Method of rubber crumb devulcanization on the roller equipment]. Molodoy uchenyy [Young Scientist], 2011, no. 12 (35), v. 1, pp. 34 – 36. (In Russ.).
5. Кузнецова Н.А. Князев Ю.В., Родионов Д.А. и др. Методы девулканизации РТИ. Молодой ученый, 2016, № 8, с. 244 – 246.
- Kuznetsova N.A. Knyazev Yu.V., Rodionov D.A. et al. Metody devulkanizatsii RTI [Techniques for devulcanization of rubber products]. Molodoy uchenyy [Young Scientist], 2016, no. 8, pp. 244 – 246. (In Russ.).
6. Шадрин Н.В., Антеев К.П. Электропроводящая резина с эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления из шинного регенерата. Перспективные материалы, 2021, № 3, с. 21 – 29, doi: 10.30791/1028-978X-2021-3-21-29.
- Shadrinov N.V., Antoev K.P. Elektroprovodyashchaya rezina s efektom polozhitel'nogo temperaturnogo koeffitsienta soprotivleniya iz shinnoy regenerata [Electrically conductive rubber with positive temperature coefficient of resistance effect from tire reclaim]. Perspektivnye Materialy [Advanced Materials], 2021, no. 3, pp 21 – 19 (in Russ.).
7. Шадрин Н.В., Антеев К.П. Токопроводящая резина с положительным термическим коэффициентом сопротивления на основе регенерата из шинных отходов. Патент РФ № RU2741908C1, бюл. № 4 от 29.01.2021.
- Shadrinov N.V., Antoev K.P. Tokoprovodyashchaya rezina s polozhitel'nym termicheskim koeffitsientom soprotivleniya na osnove regenerata iz shinnykh othodov [Conductive PTC rubber based on reclaimed tire waste]. Patent RF, no. RU 2741908C1, Bull. 4, 29.01.2021.
8. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучук и ингредиенты. М.: ООО Изд. Центр “Техинформ МАИ”, 2012, 744 с.
- Reznichenko S.V., Morozova Yu.L. Bol'shoj spravochnik rezinshchika. Part 1. Kauchuk i ingredienty [The great rubberman's handbook. Part 1. Rubber and ingredients], Moscow, Tekhinform MAI Publ., 2012, 744 p. (In Russ.).
9. Шашок Ж.С., Касперович А.В., Усс Е.П. Основы рецептуростроения эластомерных композиций, 2013, Минск, БГТУ, 98 с.
- Shashok Zh.S., Kasperovich A.V., Uss E.P. Osnovy recepturostroeniya elastomernykh kompozitsij [Fundamentals of formulation of elastomer compositions], 2013, Minsk, BSTU Publ., 98 p.
10. Шадрин Н.В., Гоголев В.Д., Исакова Т.А. Влияние химически модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена на свойства бутадиен-нитрильного каучука. Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии, 2021, т. 14, № 4, с. 424 – 432, doi: 10.17516/1999-494X-0323.
- Shadrinov N.V., Gogolev V.D., Isakova T.A. Vliyaniye himicheskii modifitsirovannogo sverhvysokomolekulyarnogo polietilena na svoystva butadien-nitriльного каучука [Effect of chemically modified ultra-high molecular weight polyethylene on the properties of nitrile butadiene rubber]. J. Siberian Federal University, Ser: Technic and technology, 2021, v. 14, no. 4, pp. 424, 432.
11. Конурин Д.В., Пичков С.Н., Шишулин Д.Н. Оценка влияния температурного воздействия на показания приклеиваемых тензорезисторов для испытаний при 300°C. Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева, 2015, № 3 (110), <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vliyaniya-temperaturnogo-vozdeystviya-na-pokazaniya-prikleivaemykh-tenzorezistorov-dlya-ispytaniy-pri-300-s>.
- Konurin D.V., Pichkov S.N., Shishulin D.N. Ocenka vliyaniya temperaturnogo vozdeystviya na pokazaniya prikleivaemykh tenzorezistorov dlya ispytaniy pri 300°C [Evaluation of the temperature effects on the readings of glued strain gauges for testing at 300°C], Trudy NGTU im. R.E. Alekseeva [Proc. of Alekseev SU], 2015, no. 3 (110),
12. Zhang W., Blackburn R.S., Dehghani-Saniy A.A. Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites. Journal of Material Science, 2007, no. 42, pp. 7861 – 7865, doi: 10.1007/s10853-007-1670.
13. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010, 99 с.
- Shevchenko V.G. Osnovy fiziki polimernykh kompozitsionnykh materialov [Fundamentals of physics of polymer composites]. Moscow, Lomonosov Moscow State University, 2010, 99 p. (In Russ.).
14. Митряева Н.С., Мышлявцев А.В., Акименко С.С., Зубарев А.В., и др. Влияние смеси многостенных углеродных нанотрубок Dealtom с техническим углеродом на свойства эластомерного композита. Каучук и резина, 2017, №. 3, с. 148 – 151.
- Mitryayeva N.S., Myshlyavtsev A.V., Akimenko S.S. et al. Vliyaniye smesi mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok Dealtom s tekhnicheskim uglerodom na svoystva elastomernogo kompozita [Influence of Dealtom multi-walled carbon nanotube mixture with technical carbon on elastomeric composite properties]. Kauchuk i rezina [International Polymer Science and Technology], 2017, no. 3, pp. 148 – 151, (In Russ.).

*Статья поступила в редакцию — 01.07.2022 г.
после доработки — 02.08.2022 г.
принята к публикации — 03.08.2022 г.*

Шадринов Николай Викторович — Институт проблем нефти и газа СО РАН обособленное подразделение ФИЦ Якутский научный центр СО РАН (677007, Якутск, ул. Автоторожная, 20), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, и. о. заместителя директора по научной работе, специалист в области разработки и исследования полимерных и композиционных материалов. E-mail: nshadrinov@gmail.com.

Антоев Карл Петрович — Институт проблем нефти и газа СО РАН обособленное подразделение ФИЦ Якутский научный центр СО РАН (677007, Якутск, ул. Автоторожная, 20), младший научный сотрудник, специалист в области разработки и исследования полимерных и композиционных материалов. E-mail: antoevkp@gmail.com.

Investigation of the influence of carbon fillers on the manifestation of the effect of tensoresistivity in tire regenerates

N. V. Shadrinov, K. P. Antoev

An opportunity of development of electrically conductive rubber based on industrially produced tyre regenerate RShT-4 and Reg-1, obtained in laboratory conditions, with electrically conductive carbon fillers is shown. OMCARB CH85 carbon black (CB) produced by "Omsktehuglerod" Ltd. and Tenax-e HTS-45 carbon fibres (CF) produced by Toho Tenax America were used as electrically conductive fillers. Curing and rheometric properties of regenerates with different content of Santogard PVI and electroconductive fillers have been investigated. The study of physical and mechanical properties of regenerates has shown that introduction and increase of electroconductive CB and CF content in Reg-1 and RShT-4 leads to gradual reduction of elongation at break and increase in tensile strength and Shore A hardness, which is evidence of reinforcing effect of fillers. The effect of tensoresistance in the obtained regenerates depending on the content of electroconductive fillers is investigated. It is shown that addition of electroconductive CB to Reg-1 and RShT-4 gives electroconductivity and tensoresistivity, that is, decrease of resistance in compression. Addition of CF leads to the opposite effect - increase of electrical resistance in compression. The possible mechanisms for the manifestation of tensoresistance at introduction of electroconductive CB and decrease of electroconductivity at introduction of CF are offered.

Key words: tyre regenerate, curing properties, electrical conductivity, strain resistance, carbon fibres, electrically conductive carbon black.

Shadrinov Nikolay — Institute of oil and gas problems SB RAS of FRC Yakut science center SB RAS (20, Avtodorozhnaya st., Yakutsk 677007), PhD (Eng), leading researcher, deputy director for scientific work, expert in development and research of polymeric and composite materials. E-mail: nshadrinov@gmail.com.

Antoev Karl — Institute of oil and gas problems SB RAS of FRC Yakut science center SB RAS (20, Avtodorozhnaya st. Yakutsk, 677007), junior researcher, specialist in development and research of polymeric and composite materials. E-mail: antoevkp@gmail.com.