

Электропроводящая резина с эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления из шинного регенерата

Н. В. Шадрин, К. П. Антеев

Показана возможность разработки электропроводящей резины на основе шинного регенерата и токопроводящего технического углерода марки OMCARB CH85. Исследованы вулканизационные характеристики регенератов, полученных методом термомеханической девулканизации с разным содержанием вулканизирующей группы и токопроводящего технического углерода. Показано, что после термомеханической девулканизации, вследствие сохранения сульфидных связей, повторная вулканизация происходит только в присутствии серы и ускорителей вулканизации. Обнаружено проявление эффекта флокуляции при введении OMCARB CH85 в регенерат. Применение токопроводящего технического углерода в регенерате приводит к повышению условной прочности при растяжении и твердости по Шору А. Однако, вследствие введения технического углерода сверх оптимального количества, а также из-за его недостаточного диспергирования, наблюдается уменьшение относительного удлинения при разрыве и стойкости к износу. Исследование объемного удельного сопротивления показало, что полученные резины относятся к полупроводниковым материалам. Построена зависимость удельного сопротивления от температуры в диапазоне от 10 до 80 °С. Показано, что эффект положительного температурного коэффициента наблюдается у всех полученных образцов. Значения положительного температурного коэффициента сопротивления в диапазоне температур 10 – 80 °С составляет 0,054 – 0,285 град⁻¹.

Ключевые слова: электропроводящая резина, положительный температурный коэффициент сопротивления, девулканизация, электропроводящий технический углерод.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-3-21-29

Введение

Проблема энергоэффективности и энергосбережения в последнее время является одной из ключевых задач мировой экономики. Использование современных саморегулирующихся нагревательных приборов на основе полимерных или керамических материалов позволяет значительно экономить на электроэнергии. Однако использование дорогих материалов при конструировании этих приборов сильно влияет на конечную стоимость нагревательной системы. Полимерные материалы с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) — резким увеличением сопротивления материала в узком температурном диапазоне, используются в малых объемах в электротехнике для создания терморезистивных датчиков, тензометрических датчиков, эластичных проводниковых материалов, эластичных антистатических материалов, покрытий для печатающих валов, саморегулирующихся нагревательных приборов и т.д. [1, 2]. Использование материалов с ПТКС, например, для антиобледенительных систем дорожных покрытий и строительных конструкций, не представляется возможным из-за высокой стоимости нагревательного прибора. Поэтому создание недорогих материалов с ПТКС для саморегулирующихся нагревательных систем является актуальным.

Существует множество рецептов и технологий получения токопроводящих резин, но основной принцип их получения заключается в наполнении каучуков разных марок токопроводящими наполнителями, такими как кокс [3], технический угле-

род [4 – 7], углеродные волокна [8], углеродные нанотрубки [9], керамика [10, 11] и т.д. Основной причиной, обуславливающей невозможность применения данных рецептур токопроводящих резин при изготовлении массивных конструкционных материалов, является высокая стоимость сырья, вследствие использования дорогостоящих каучуков в качестве основной матрицы.

Шинный регенерат [12 – 14] — продукт девулканизации резиновой крошки, полученной из отработанных шин. Девулканизация — это процесс, в котором отходы вулканизированной резины преобразуются с помощью механической, тепловой и химической энергии до состояния, в котором они могут смешиваться, перерабатываться и вулканизоваться снова [15 – 17]. Использование недорогого сырья позволит наладить крупнотоннажное производство эластомеров с ПТКС, а также расширить направления внедрения саморегулирующихся нагревательных приборов на основе эластомеров с ПТКС, например, для антиобледенительных систем дорожных покрытий и строительных конструкций. Также, использование шинного регенерата, как основного сырья для получения саморегулирующихся нагревательных приборов, помимо уменьшения стоимости разрабатываемой продукции, позволит увеличить объемы утилизации отработанных шин, что целесообразно с экологической точки зрения [18].

Цель работы — оценка возможности разработки электропроводящей резины с ПТКС из шинного регенерата.

Объекты и методы исследования

Для получения резиновой смеси использовали следующие материалы: шинный регенерат, полученный путем девулканизации резиновой крошки производства НПО «СИБПРОММАШ» размером

частиц 0,5 – 1,0 мм в среде стеариновой кислоты (CAS 57-11-4); высокоструктурный электропроводящий технический углерод (ТУ) марки OMCARB CH85 производства ООО «Омсктехуглерод»; альтакс (CAS 120-78-5); дифенилгуанидин (CAS 102-06-7); сера (CAS 7704-34-9).

Изготовление регенерата проведено по следующей схеме:

— предварительное смешение резиновой крошки со стеариновой кислотой в резиносмесителе Книдер X(S)N-3 (Китай) в течение 15 мин при температуре 85 – 95 °С;

— смешение полученной композиции на лабораторных вальцах См350 150/150 в течение 40 мин при температуре 30 – 40 °С, при котором идет процесс пластикации;

— смешение полученной композиции на лабораторных вальцах См350 150/150 в течение 30 мин при температуре 55 – 65 °С, при котором идет процесс регенерации.

Введение электропроводящего технического углерода и вулканизирующей группы (альтакс, дифенилгуанидин и сера) проводили также на лабораторных вальцах См350 150/150. Состав токопроводящих резиновых смесей приведен в табл. 1.

Образцы для исследований вулканизованы в гидравлическом прессе 100-400 2Э (Россия) при температуре 155 °С в течение 15 мин. Исследование упруго-прочностных свойств при растяжении проведено на испытательной машине UTS (Германия) согласно ГОСТ 270-75. Твердость по Шору А определена согласно ГОСТ 263-75. Стойкость резин к износу оценивали методом сопротивления истиранию в соответствии с ГОСТ 23509-79 на машине трения AP-40 (Россия). Вулканизационные характеристики образцов регенератов изучали на анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000 производства Alpha-technologies (США) согласно ГОСТ Р 54547-2011. Исследование удельного

Таблица 1

Составы электропроводящих резиновых смесей на основе шинного регенерата

Table 1

Compositions of electrically conductive rubber mixtures based on bus regeneration

№	Наименование материалов	Составы образцов (масс.ч. на 100 масс.ч. регенерата)				
		1	2	3	4	5
1	Шинный регенерат	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Технический углерод (ТУ) OMCARB CH85	0	5,0	10,0	15,0	20,0
3	Альтакс	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4	Дифенилгуанидин	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
5	Сера	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

объемного сопротивления токопроводящих резин из регенерата проводили по ГОСТ 20214-74. Для проявления эффекта ПТКС измерено удельное сопротивление образцов в диапазоне температуры от 10 до 80 °С.

Обсуждение результатов

Для начала, чтобы определить вулканизационные характеристики изготовленного регенерата, была изучена кинетика вулканизации образцов содержащих вулканизирующую группу состоящей из 0, 0,5, 1,0 и 1,5 масс.ч. серы (кривые 1 – 4) и ускорителей вулканизации (рис. 1). Состав ускорителей (0,5 масс.ч. альтакса и 1,0 масс.ч. дифенилгуанидина) оставался неизменным. Видно, что у регенерата без вулканизирующей группы (кривая 1) выхода на плато вулканизации не наблюдается, что может свидетельствовать о том, что в процессе де вулканизации, сульфидные связи сохраняются и повторной вулканизации не происходит. При добавлении вулканизирующей группы с разным содержанием серы (кривые 2 – 4) наблюдается характерное для процесса вулканизации увеличение крутящего момента S' . Причем, чем больше серы, тем больше крутящий момент. У резиновой смеси с содержанием серы 1,5 масс.ч. (кривая 4) наблюдается реверсия, то есть происходит деструкция резины. На основе полученных данных, для введения токопроводящего ТУ был выбран регенерат с содержанием серы 1 масс.ч., как наиболее оптимальный состав для дальнейшего улучшения характеристик

резины, а также определено время вулканизации 15 мин.

На рис. 2 представлена кинетика вулканизации регенерата с добавлением вулканизирующей группы (1 масс.ч. серы, 0,5 масс.ч. альтакса и 1,0 масс.ч. дифенилгуанидина) и разного содержания электропроводящего ТУ. Видно, что при увеличении содержания ТУ (кривые 2 – 5), наблюдается повышение крутящего момента S' , свидетельствующее о взаимодействии ТУ с матрицей и с другими ингредиентами эластомерной смеси. Учитывая, что разница между максимальным и минимальным крутящими моментами ($S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$) характеризует плотность сшивки вулканизата [19, 20], можно отметить, что введение ТУ приводит к образованию более плотной пространственной сетки вулканизата. В табл. 2 видно, что при введении 20 масс.ч. ТУ, разница между крутящими моментами составляет 12,85 дН·м, что на 4,13 дН·м больше по сравнению с ненаполненным регенератом.

По данным, приведенным на рис. 2 видно, что при введении ТУ, во временном интервале от 2 до 6 мин, наблюдается небольшой спад в виде изменения темпа роста крутящего момента. Данный эффект во многих работах [21, 22] связывают с явлением флокуляции. Флокуляция проявляется тогда, когда макромолекулы резиновой смеси, с диспергированным в процессе перемешивания ТУ, находящиеся в нестабильном с термодинамической точки зрения состоянии, начинают перестраиваться при термическом воздействии в процессе вулканизации. Во время процесса перестройки ма-

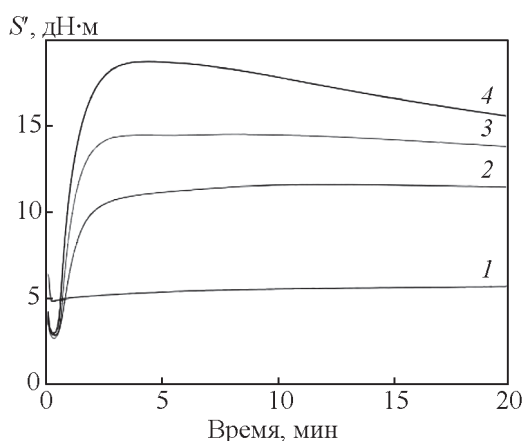


Рис. 1. Кинетика вулканизации регенератов в зависимости от содержания серы, масс. ч.: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 1,5.

Fig. 1. Kinetics of regenerate vulcanization depending on sulphur content, ass. including: 1 – 0, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 1,5.

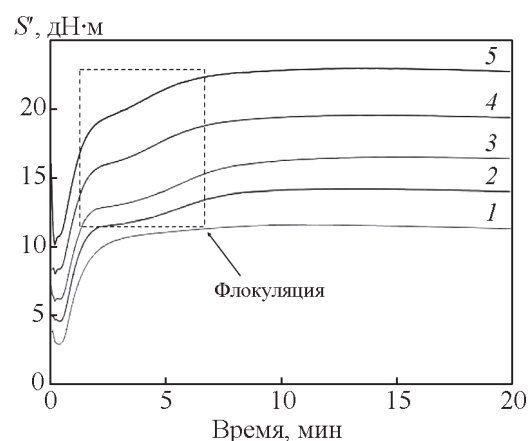


Рис. 2. Кинетика вулканизации токопроводящих резиновых смесей из шинного регенерата: 1 – 5 – составы 1 – 5 из табл. 1

Fig. 2. Kinetics of vulcanization of conductive rubber mixtures from bus regeneration: 1 – 5 – compositions 1 – 5 from the table 1.

Вулканизационные характеристики регенерата с различным содержанием ТУ OMCARB CH85 и свойства их вулканизатов

№	Показатели	Содержание ТУ OMCARB CH85 в регенерате (масс.ч. на 100 масс.ч. регенерата)				
		—	5	10	15	20
Вулканизационные характеристики						
1	Максимальный крутящий момент, $S'_{\text{макс}}$, дН·м	11,63	14,24	16,56	19,61	23,04
2	Минимальный крутящий момент, $S'_{\text{мин}}$, дН·м	2,91	4,58	6,08	8,04	10,19
3	$S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$, дН·м	8,72	9,66	10,49	11,57	12,85
4	Время начала подвулканизации, t_5 , мин	0,61	0,61	0,59	0,52	0,41
5	Время окончания подвулканизации, t_{35} , мин	0,97	0,99	1,03	1,00	0,95
6	Оптимум вулканизации, t_{90} , мин	3,47	6,37	6,99	6,89	6,31
Свойства вулканизатов						
1	Относительное удлинение при разрыве, %	180	150	120	100	80
2	Условная прочность при растяжении, МПа	6,6	7,1	7,1	7,3	7,0
3	Твердость по Шору А, усл. ед.	69	73	76	80	84
4	Плотность, ρ , г/см ³	1,149	1,171	1,189	1,205	1,222
5	Износ, см ³	0,51	0,54	0,66	0,80	0,98
6	Объемное удельное сопротивление, Ом·м	—	1134,038	38,296	8,454	3,039

кромолекул, за счет взаимного притяжения, ТУ начинает агломерироваться. Как правило, проявление флокуляции в основном зависит от разницы в полярности полимера и наполнителя, а также от силы взаимодействия наполнитель – наполнитель. Чем больше разница в полярности, а также взаимопритяжение наполнителей, тем сильнее проявляется эффект флокуляции. Активность и структурность ТУ тоже имеют большое значение. Поэтому, при введении высокоструктурного ТУ марки OMCARB CH85, достаточно четко проявляется данный эффект.

По данным, приведенным в табл. 2 видно, что введение ТУ в регенерат приводит к существенным изменениям времени начала (t_5) и окончания (t_{35}) подвулканизации, но при этом примерно в 2 раза увеличивается время достижения оптимума вулканизации (t_{90}), что свидетельствует о снижении скорости вулканизации. Это можно объяснить тем, что технический углерод препятствует (экранирует) поперечной сшивке макромолекул через сульфидные связи в процессе вулканизации, то есть ухудшает их доступность друг к другу.

Исследование упруго-прочностных свойств вулканизатов при растяжении показало, что образец без ТУ имеет показатели свойственные для регенератов, полученных термомеханическим методом

[23]. Из табл. 2 видно, что увеличение содержания ТУ приводит к росту прочности при растяжении и снижению относительного удлинения при разрыве. Наибольшее повышение прочности при растяжении наблюдается у образца с 15 масс.ч. ТУ и составляет 7,3 МПа, что на 0,7 МПа больше, чем у ненаполненного регенерата. Уменьшение относительного удлинения при увеличении содержания технического углерода на каждые 5 масс.ч., приводит к последовательному понижению относительного удлинения на 20 – 25 %. Введение 20 масс.ч. ТУ приводит к падению относительного удлинения примерно на 60 %. Столь значительное снижение относительного удлинения скорее всего связано с тем, что регенерат в своем составе уже содержит технический углерод и дополнительное введение ТУ, а также увеличение его концентрации приводит к чрезмерному повышению содержания наполнителя. Также одним из факторов уменьшения относительного удлинения может являться плохое распределение ТУ в резине, обусловленное тем, что в объеме регенерата, полученного из резиновой крошки, имеются участки с разной плотностью макромолекулярных упаковок. В менее плотных участках происходит соединение ТУ. Чем больше содержание ТУ, тем больше скопление в виде агломератов, которые при растяжении служат концен-

траторами напряжений и по которым происходит разрыв.

Исследование износостойкости показало, что несмотря на то, что при введении ТУ наблюдается повышение твердости по Шору А и прочности при растяжении, износ увеличивается, то есть износостойкость регенерата при наполнении высокоструктурным ТУ — уменьшается. Обычно износостойкость увеличивается при повышении прочности. Известно, что в зоне контакта поверхностный слой резины при износе находится в сложнапряженном состоянии, а деформация осуществляется с высокой скоростью — десятки тысяч процентов в секунду, то есть на 3 – 5 порядков больше скорости деформации, имеющей место при определении их прочности по ГОСТ 270-75 [24]. Возможно, вследствие недостаточной прочности связи наполнитель – матрица, наблюдаемый небольшой эффект усиления резины при определении физико-механических показателей наполненных регенератов (табл. 2), никак не проявляет себя при высоких скоростях деформирования, происходящих при определении износостойкости. Поэтому, возможно из-за высокого содержания технического углерода и агломерации его частиц, негативное влияние которого возрастает с ростом его содержания, что было обнаружено при анализе кинетики вулканизации, а также определении относительного удлинения, повышение концентрации ТУ приводит к увеличению износа.

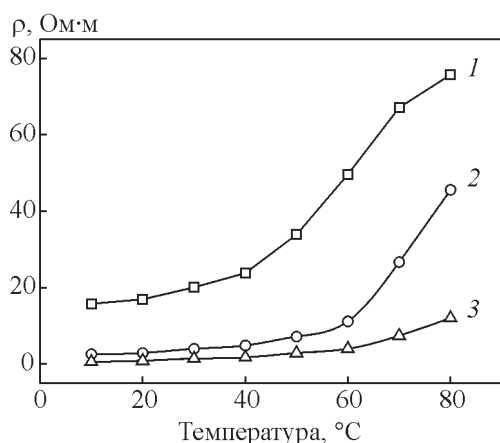


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления исследованных образцов: 1 — регенерат + 10 масс. ч. СН85, 2 — регенерат + 15 масс. ч. СН85, 3 — регенерат в 20 масс. ч. СН85.

Fig. 3. Temperature dependence of specific resistance of the samples: 1 — regenerate + 10 mass. including СН85, 2 — regenerate + 15 mass. including СН85, 3 — regenerate in 20 mass. including СН85.

Исследование электропроводности образцов показало, что все образцы относятся к полупроводниковым материалам, так как значение удельного сопротивления всех образцов находится в пределах $10^{-6} - 10^9$ Ом·м. Из табл. 2 видно, что введение и дальнейшее увеличение содержания электропроводящего ТУ в регенерате, приводит к уменьшению объемного удельного сопротивления. Причем существенное увеличение проводимости наблюдается с 10 масс.ч. ТУ. Объемное удельное сопротивление образца с 10 масс.ч. ТУ, на 2 порядка меньше по сравнению с образцом с 5 масс.ч. ТУ.

Результаты измерения удельного сопротивления образцов в диапазоне температуры от 10 до 80 °С для проявления эффекта ПТКС приведены на рис. 3. Так как вулканизат, содержащий 5 масс.ч. электропроводящего ТУ, имеет слишком высокое значение удельного сопротивления (1134,038 Ом·м) и не подходит для создания нагревательного прибора с ПТКС, зависимость удельного сопротивления от температуры измеряли для образцов с 10, 15 и 20 масс.ч. ТУ.

Известно [4], 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 и по экспоненте по отношению к изменению расстояния. Когда температура увеличивается, то за счет термического расширения резины, зазор между частицами электропроводящего технического углерода увеличивается, что приводит к резкому снижению электропроводности. Видно, что эффект ПТКС наблюдается у всех образцов. Увеличение концентрации электропроводящего ТУ ведет к снижению удельного сопротивления и повышению температуры скачка сопротивления. Значения ПТКС в диапазоне температур 10 – 80 °С для образцов с 10, 15 и 20 масс.ч. ТУ составляет 0,054, 0,223 и 0,285 град⁻¹ соответственно.

Выводы

Показана возможность разработки электропроводящей резины с эффектом положительного термического коэффициента сопротивления на основе шинного регенерата и технического углерода марки OMCARB СН85. Исследование комплекса свойств электропроводящей резины показало, что

наиболее оптимальным содержанием технического углерода марки OMCARB CH85 в составе резины является 15 масс.ч.

Исследование вулканизационных характеристик регенерата показало, что после термомеханической девулканизации, вследствие того, что значительная часть серы в регенерате находится в связанном состоянии, повторная вулканизация происходит только в присутствии серы и ускорителей вулканизации. Показано, что при введении высокоструктурного технического углерода марки OMCARB CH85 в регенерат, проявляется эффект флокуляции, который имеет прямую связь с процессом агломерации наполнителя.

Показано, что введение технического углерода в состав резины приводит к увеличению прочности при растяжении, твердости по Шору А, а также к уменьшению относительного удлинения при разрыве и износостойкости наполненного регенерата.

Литература

1. Бохан В.В., Шварц А.А., Зубарев А.В. Перспективы применения электропроводящих резин в резинорезинных конструкциях для измерения показателей напряженно-деформированного состояния. Омский научный вестник, 2014, № 2(130), с. 102 – 107.
2. Musat R., Helerea E. Characteristics of the PTC Heater Used in Automotive HVAC Systems. Emerging Trends in Technological Innovation. DoCEIS 2010. IFIP Advances in Information and Communication Technology, 2010, v. 314, pp. 461 – 468. DOI: 10.1007/978-3-642-11628-5_51.
3. Саввинова М.Е., Мещан С.А., Коваленко Н.А. Способ получения электропроводящего полимерного композиционного материала. Патент РФ №RU 2365600C2, 27.08.2009, бюл. № 24.
4. Zhang W., Blackburn R.S., Dehghani-Saniij 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.
5. Li Z.H., Zhang J., Chen S.J. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber. eXPRESS Polymer Letters, 2008, v. 2, no. 10, pp. 695 – 704, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.83.
6. Попов С.В., Радкевич Л.С., Самарай Л.И., Горбатенко В.И., Чубарь Т.В., Евтушенко Т.П. Токопроводящая резиновая смесь. Патент РФ №1746405 А1, 07.07.1992, бюл. №25.
7. Redhwan A.A., Gamal A., Khairy S., Hassan H. Thermal and electrical heating treatments of conductive acrylonitrile butadiene/butyl rubber blends. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, no. 29(1), pp. 92 – 102. DOI: 10.1177/0892705715583177.
8. Sau K., Chaki T., Khastgir D. Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend. Polymer, 1998, no. 39(25), pp. 6461 – 6471. Doi:10.1016/s0032-3861(97)10188-4.
9. Tae Ann Kim, Hee Suk Kim, Sang Soo Lee, Min Park Single-walled carbon nanotube/silicone rubber composites for compliant electrodes. Carbon, 2012, no. 50(2), pp. 444 – 449.
10. Nemr K.F., Balboul M.R., Ali M.A. Electrical and Mechanical Properties of Manganese Dioxide (Magnetite) Filled NBR Rubber Blends. Arab Journal of Nuclear Science and Applications, 2014, no. 47(1), pp.75 – 85.
11. Tantawy F. New double negative and positive temperature coefficients of conductive EPDM rubber TiC ceramic composites. European polymer journal, 2002, no. 38(3), pp. 567 – 577.
12. Гавриленко Г.Я. Зубков В.М., Штейнберг Ю.М. Способ получения шинного регенерата. Патент РФ №2130952, 27.05.1999.
13. Шутилин Ю.Ф. Тихомиров С.Г., Семенова Э.Е., Карманов А.В., Власова Л.А. Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий, 2017, № 74(4), с. 185 – 190.
14. Аюпов Д.А. Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Современные способы регенерации резин и возможности использования их в строительной отрасли. Известия КазГАСУ, 2010, № 1(13), с. 13 – 16.
15. De S.K., Rubber J.R. Technologist's Handbook. Rapra Publishing, 2001, 576 p.
16. Николюкин М.М., 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.
17. Кузнецова Н.А. Князев Ю. В., Родионов Д.А., Шашков И.В. Методы девулканизации РТИ. Молодой ученый, 2016, № 8, с. 244 – 246.
18. Mohajerania A., Burnetta L., Smitha J.V., Markovskia S., Rodwella G., Rahmana Md. T., Kurmusa H., Mirzababaeib M., Arulrajahc A., Horpibulsukd S., Maghoolc F. Recycling waste rubber tyres in construction materials and associated environmental considerations: A review. Resources, Conservation & Recycling, 2020, no. 155, 104679 p. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104679
19. Honorato L., Dias M.L., Azuma Ch., Célia R., Nunes R. Rheological properties and curing features of natural rubber compositions filled with fluoromica ME 100. Polimeros, 2016, no. 26(3), pp. 249 – 253.
20. Lopez-Manchado M.A., Arroyo M.A., Herrero M.B., Biagiotti J. Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 2003, no. 89(1), pp. 1 – 15. <http://dx.doi.org/10.1002/app.12082>.

21. Gerspacher M., Nikiel L., Yang H.H., C.P. Farrell O., Schwartz G.A. Flocculation in carbon black filled rubber compounds. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 2002, v. 55(11), pp. 596 – 604.
22. Mihara S., Datta R.N., Noordermeer J.W.M. Flocculation in silica reinforced rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, v. 82(5), pp. 524 – 540. Doi:10.5254/1.3548262
23. Шаховец С.Е., Курлянд С.К., Сиротинкин Н.В., Рюткянен Е.А. О состоянии макромолекулярной структуры протекторных резин в течение эксплуатации и переработки шин. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*, 2019, № 51, с. 39 – 41. DOI: 10.36807/1998-9849-2019-51-77-39-41.
24. Бродский Г.И., Евстратов В.Ф., Сахновский Н.Л., Слюдиков Л.Д. *Истирание резин*. М.: Химия, 1975, 240 с.
7. Redhwan A.A., Gamal A., Khairy S., Hassan H. Thermal and electrical heating treatments of conductive acrylonitrile butadiene/butyl rubber blends. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, no. 29 (1), pp. 92 – 102. Doi: 10.1177/0892705715583177.
8. Sau K., Chaki T., Khastgir D. Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend. *Polymer*, 1998, no. 39(25), pp. 6461 – 6471. Doi:10.1016/s0032-3861(97)10188-4.
9. Tae Ann Kim, Hee Suk Kim, Sang Soo Lee, Min Park. Single-walled carbon nanotube/silicone rubber composites for compliant electrodes. *Carbon*, 2012, no. 50(2), pp. 444 – 449.
10. Nemr K.F., Balboul M.R., Ali M.A. Electrical and mechanical properties of manganese dioxide (magnetite) filled NBR rubber blends. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 2014, no. 47(1), pp. 75 – 85.
11. Tantawy F. New double negative and positive temperature coefficients of conductive EPDM rubber TiC ceramic composites. *European polymer journal*, 2002, no. 38(3), pp. 567 – 577.
12. Gavrilenko G.Ya. Zubkov V.M., Shteinberg Yu.M. *Sposob polucheniya shinnogo regenerata* [A method of obtaining a tire regenerate]. Patent RF 2130952, 27.05.1999.
13. Shutilin Yu.F. Tikhomirov S.G., Semenova E.E., Karmanov A.V., Vlasova L.A. Optimizatsiya svoystv radiatsionnogo regenerata, primenyaemogo v elastomernykh krovel'nykh materialakh [Optimization of the properties of radiation regenerate used in elastomeric roofing materials]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh technology — Proceedings of the Voronezh state university of engineering technologies*, 2017, vol. 79, no. 4, pp. 185 – 190.
14. Ayupov D.A. Murafa A.V., Khakimullin Yu.N., Khozin V.G. Sovremennye sposoby regeneratsii rezin i vozmozhnosti ispol'zovaniya ikh v stroitel'noi otrasli [Modern methods of rubber regeneration and the possibility of using them in the construction industry]. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta — News of the Kazan State University of Architecture and Engineering*, 2010, no. 1(13), pp. 260 – 263.
15. Sadhan K.D., Jim R. *Rubber technologist's handbook*. Rapra Publishing, 2001, 576 p.
16. Nikol'yukin M.M., Kondrashkov A.S., Sokolov M.V. et al. Sposob devulkanizatsii rezinovoi kroszki na valkovom oborudovanii [Method for rubber crumb devulcanization on roll equipment]. *Molodoi uchenyi — Young scientist*, 2011, vol. 1, no. 12 (35), pp. 34 – 36.
17. Kuznetsova N.A. Knyazev Yu. V., Rodionov D.A., Shashkov I.V. Metody devulkanizatsii RTI [Methods of devulcanization of rubber products]. *Molodoi uchenyi — Young scientist*, 2016, no. 8, pp. 244 – 246.
18. Mohajerania A., Burnetta L., Smitha J.V., Markovskia S., Rodwella G., Rahmana Md.T.,

References

1. Bokhan V.V., Shvarts A.A., Zubarev A.V. Perspektivy primeneniya elektroprovodyashchikh rezin v rezinokordnykh konstruktsiyakh dlya izmereniya pokazatelei napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya [Prospects for the use of electrically conductive rubbers in rubber-cord structures for measuring stress-strain state indicators]. *Omskiy Nauchnyy Vestnik — The Journal Omsk Scientific Bulletin*, 2014, no. 2(130), pp. 102 – 107.
2. Musat R., Helerea E. Characteristics of the PTC heater used in automotive HVAC systems. *Emerging trends in technological innovation. DoCEIS 2010. IFIP Advances in Information and Communication Technology*, 2010, vol. 314, pp. 461 – 468. Doi: 10.1007/978-3-642-11628-5_51.
3. Savvinova M.E., Meshchan S.A., Kovalenko N.A. *Sposob polucheniya elektroprovodyashchego polimernogo kompozitsionnogo materiala* [A method of obtaining an electrically conductive polymer composite material]. Patent RF, no. RU 2365600C2, 27.08.2009, bul. no. 24.
4. Zhang W., Blackburn R.S., Dehghani-Sanij 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.
5. Li Z.H., Zhang J., Chen S.J. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber. *eXPRESS Polymer Letters*, 2008, vol. 2, no. 10, pp. 695 – 704. Doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.83.
6. Popov S.V., Radkevich L.S., Samarai L.I., Gorbatenko V.I., Chubar T.V., Evtushenko T.P. *Tokoprovodyashchaya rezinovaya smes'* [Conductive rubber compound]. Patent RF no. 1746405 A1, 07.07.1992, bul. no. 25.

- Kurmusu H., Mirzababaeib M., Arulrajah A., Horpibulsuk S., Maghool F. Recycling waste rubber tyres in construction materials and associated environmental considerations: A review. *Resources, Conservation & Recycling*, 2020, no. 155, art. 104679. Doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104679.
19. Honorato L., Dias M.L., Azuma C., Nunes R.C.R. Rheological properties and curing features of natural rubber compositions filled with fluoromica ME 100. *Polimeros*, 2016, no. 26(3), pp. 249 – 253.
20. Lopez-Manchado M.A., Arroyo M.A., Herrero M.B., Biagiotti J. Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, no. 89(1), pp. 1 – 15, <http://dx.doi.org/10.1002/app.12082>.
21. Gerspacher M., Nikiel L., Yang H.H., C.P. Farrell O., Schwartz G.A. Flocculation in carbon black filled rubber compounds. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 2002, vol. 55(11), pp. 596 – 604.
22. Mihara S., Datta R.N., Noordermeer J.W.M. Flocculation in silica reinforced rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, vol. 82(5), pp. 524 – 540. Doi:10.5254/1.3548262.
23. Shakhovets S.E., Kurlyand S.K., Sirotinkin N.V., Rytukyanen E.A. O sostoyanii makromolekulyarnoi struktury protektornykh rezin v techenie ekspluatatsii i pererabotki shin [On the state of the macromolecular structure of tread rubber during the operation and processing of tires]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) — Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2019, no. 51, pp. 39 – 41. Doi: 10.36807/1998-9849-2019-51-77-39-41.
24. Brodskii G.I., Evstratov V.F., Sakhnovskii N.L., Slyudikov L.D. *Istiranje rezin* [Rubber abrasion]. Moscow, Khimiya Publ., 1975, 240 p.

Статья поступила в редакцию — 28.05.2020 г.
после доработки — 13.08.2020 г.
принята к публикации — 14.08.2020 г.

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

Conductive rubber with the effect of positive temperature resistance from the tire regenerate

N. V. Shadrinov, K. P. Antoev

The possibility of developing conductive rubber based on tire regenerate and conductive carbon black OMCARB CH85 is shown. The vulcanizing characteristics of the regenerates obtained by thermomechanical devulcanization using a curing group and conductive carbon black were studied. It is shown that after thermomechanical devulcanization, preservation of sulfide bonds, re-vulcanization occurs only in the presence of sulfur and vulcanization accelerators. A flocculation effect was detected upon the introduction of OMCARB CH85 into the regenerate. It is shown that tensile strength and Shore A hardness are increase with an increase in the content of conductive carbon black in the regenerate. However, there is insufficient dispersion of carbon black, a decrease in elongation at break and resistance to abrasion is observed. The study of volume resistivity showed that the resulting rubbers belong to semiconductor materials. The dependence of resistivity on temperature in the range from 10 to 80 °C is constructed. It is shown that the effect of a positive thermal coefficient is observed in all samples. The values of the positive temperature coefficient of resistance in the temperature range of 10 – 80 °C are 0.054 – 0.285 deg⁻¹.

Keywords: electrically conductive rubber, positive temperature coefficient of resistance, devulcanization, 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), 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 composites. Email: antoevkp@gmail.com.*