СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)
https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-56-66
УДК 678.4

CC BY

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Изменение электрических характеристик резин в процессе «набухание-отбухание»

Л.А. Ковалева@, Н.Я. Овсянников, А.А. Зуев

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия
@Автор для переписки, e-mail: kovaleva-mitht@mail.ru

Цели. *Основным показателем, определяющим электропроводность резин, является удельное объемное электросопротивление. Цель работы – исследовать изменения данного показателя при набухании и отбухании электропроводящих резин. При рассмотрении процесса набухания резин в жидких средах на молекулярном уровне проведена аналогия этого процесса с механической деформацией материала, выявлены общие черты и различия этих процессов.*

Методы. *Для резин на основе парафинатных и алкилсульфонатных бутадиен-нитрильных каучуков были определены степень их набухания и изменение линейных размеров в гептане, бензинах марок АИ-80, АИ-92, АИ-95. Удельное объемное электросопротивление определено потенциометрическим методом: исходное значение измерено после термостатирования резин в течение 1 ч при 120 °С, а повторное измерение проведено после набухания этих резин в растворителях в течение 48 ч с последующей сушкой при 20 °С до постоянной массы и повторного термостатирования при тех же условиях. С помощью ИК-спектрометра Фурье были получены спектры растворителей до и после нахождения в них исследованных резин.*

Результаты. *Показано, что на степень набухания резин оказывает влияние тип используемого каучука и растворителя. Наибольшей стойкостью к набуханию обладают резины на основе каучуков с большим количеством присоединенного НАК, полученные в присутствии алкилсульфонатного эмульгатора. Влияние используемого растворителя на изменение степени набухания определяется его сродством к каучуку и наличием полярных добавок, повышающих октановое число бензина. Установлено, что изменение линейных размеров образцов при набухании в указанных растворителях различно по длине и толщине образца. Результаты измерения удельного объемного электросопротивления*

© Л.А. Ковалева, Н.Я. Овсянников, А.А. Зуев, 2020

показали, что в зависимости от типа используемого каучука и степени его наполнения описанная технология обработки резины приводит к снижению данного показателя от 2 до 20 раз. Наибольший эффект снижения удельного объемного электросопротивления наблюдается у малонаполненных резин на основе парафинатных бутадиен-нитрильных каучуков. Представленные в работе спектры нарушенного полного внутреннего отражения растворителей после их взаимодействия с исследованными резинами показали, что в результате набухания резин происходит частичная экстракция из них дибутилфталата, использованного в рецептуре в качестве пластификатора.

Выводы. *Предложенный способ обработки резины позволяет снизить ее удельное объемное электросопротивление за счет удаления из нее дибутилфталата и формирования более развитой углерод-эластомерной структуры и решить проблему отрицательного влияния пластификатора на удельное объемное электросопротивление резин без исключения его из состава резиновой смеси.*

Ключевые слова: *резина, удельное объемное электросопротивление, деформация, степень набухания, изменение линейных размеров, кратность снижения, дибутилфталат, экстракция, развитая углерод-эластомерная структура*

Для цитирования: Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Зуев А.А. Изменение электрических характеристик резин в процессе «набухание-отбухание». *Тонкие химические технологии.* 2020;15(6):56-66. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-56-66

RESEARCH ARTICLE

Change of electrical characteristics of rubber in the process of “swelling–deswelling”

Lyudmila A. Kovaleva[@], Nikolay Ya. Ovsyannikov, Anton A. Zuev

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia
[@]Corresponding author, e-mail: kovaleva-mitht@mail.ru

Objectives. *The main indicator that determines electrical conductivity of rubbers is specific volumetric electrical resistance (ρ_v). The purpose of this work is to investigate changes in this indicator during swelling and deswelling of electrically conductive rubbers. When considering the swelling process of rubbers in liquid media at a molecular level, an analogy of this process with mechanical deformation of the material is drawn and common features and differences of these processes are revealed.*

Methods. *For rubber compositions based on paraffinate and alkyl sulfonate nitrile butadiene rubbers, the degree of their swelling and the change in linear dimensions in heptane and in gasoline grades 80, 92, and 95 were determined. The ρ_v value was determined by a potentiometric method: the initial value was measured after temperature control of rubbers for 1 h at 120°C, and the second measurement was carried out after these rubbers were swollen in the solvents for 48 h, followed by drying at 20°C to a constant weight and repeated temperature control under the same conditions. Using an IR Fourier spectrometer, spectra of the solvents used were obtained before and after identification of the investigated rubber samples in them.*

Results. *It was shown that the type of rubber and solvent used influence the degree of rubber swelling. Rubber compositions based on natural rubbers with a large amount of attached acrylonitrile, obtained in the presence of an alkyl sulfonate emulsifier, have the highest resistance to swelling. The effect of the used solvent on the change in the degree of swelling is determined by its affinity for rubber and the presence of polar additives that increase the octane number of gasoline. It was established that the linear change of the samples upon swelling in the indicated solvents varies according to the length and thickness of the samples. Results show that depending on the type of rubber used and the degree of its filling, the described rubber processing technology leads to a decrease in the ρ_v value by 2 to 20 times. The greatest effect of ρ_v reduction is observed in low-filled rubber compositions based on paraffinate nitrile rubbers.*

The spectra of the frustrated total internal reflection of the solvents after their interaction with the studied rubbers show that particulate extraction of dibutyl phthalate, which was used as a plasticizer in rubber compounding, takes place as a result of rubber swelling.
Conclusions. *The proposed method of rubber processing reduces the ρ_v value by removing dibutyl phthalate from the studied rubbers and forming a more developed carbon–elastomer structure. Furthermore, it solves the problem of the negative effect of the plasticizer on the ρ_v value of rubber without excluding it from the rubber composition.*

Keywords: *rubber, specific volume electrical resistance, deformation, degree of swelling, linear change, reduction factor, dibutyl phthalate, extraction, developed carbon–elastomer structure*

For citation: Kovaleva L.A., Ovsyannikov N.Ya., Zuev A.A. Change of electrical characteristics of rubber in the process of "swelling–deswelling". *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol*. 2020;15(6):56-66 (Russ., Eng.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-56-66

ВВЕДЕНИЕ

Каучуки, как и подавляющее большинство известных в настоящее время полимеров, являются диэлектриками. Однако на их основе можно изготовить электропроводящие композиции, изделия из которых находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в повседневной жизни, а их спектр применения постоянно расширяется. Для создания таких материалов в эластомеры вводят специальные марки технического углерода, особенностями которых являются высокие значения показателей удельной адсорбционной поверхности, дисперсности, структурности и шероховатости [1–3]. Эти показатели играют определяющую роль в образовании развитой пространственной углерод-эластомерной структуры, обеспечивающей перенос зарядов при непосредственном контакте частиц наполнителя или через тонкие прослойки каучука по туннельному механизму [4–7].

Уровень электрических характеристик электропроводящих резин определяет показатель их удельного объемного электросопротивления ρ_v. Снижение значения этого показателя осуществляется путем увеличения содержания электропроводного наполнителя или использования наполнителя с более высоким уровнем удельной адсорбционной поверхности, дисперсности и структурности [8, 9]. Однако после достижения оптимума наполнения дальнейшее увеличение содержания технического углерода вызывает резкое возрастание вязкости резиновой смеси и, как следствие, ухудшение перерабатываемости композиции, снижение упруго-прочностных свойств резин, повышение их стоимости [10]. Выигрыш в электрических характеристиках материала при наполнении выше оптимального относительно небольшой.

Современный уровень развития науки, техники, медицины требует нахождения новых подходов к повышению электрических характеристик резин, например, использование воздействия внешних факторов на уже сформировавшуюся в процессе изготовления резины углерод-эластомерную структуру.

Из литературы [11] известно, что на уровень показателя удельного объемного электросопротивления резины оказывают влияние не только различные технологические факторы, такие как порядок введения ингредиентов и вулканизация, или рецептурные факторы (введение в резиновую смесь пластификаторов, наполнителей), но и условия ее эксплуатации. К ним можно отнести воздействие повышенной температуры, наличие деформации, ее скорость и величину, степень набухания резины в растворителях.

Так, воздействие на резину повышенной температуры приводит к заметному снижению ρ_v вулканизата [12], что, по мнению многих исследователей, связано с десорбцией эластомера с поверхности частиц технического углерода и образованием более крупных протяженных структур – кластеров, что облегчает перенос зарядов. Интенсивность снижения ρ_v в данном случае определяется величиной температуры, воздействующей на резину.

При деформировании образца из электропроводящей резины при помощи растяжения, сжатия или сдвига в нем происходит ряд сложных процессов, приводящих к немонотонному изменению первоначального значения удельного объемного электросопротивления: увеличение ρ_v при деформации до 50% за счет разрушения углерод-эластомерной структуры; последующее снижение ρ_v вследствие ориентации элементов углерод-эластомерной структуры вдоль направления деформации при значительной ее величине; резкое увеличение ρ_v при снятии деформирующего усилия и сокращения образца из-за дезориентации углерод-эластомерной структуры [11]. Таким образом, любая деформация растяжения, сжатия и сдвига образца электропроводящей резины в конечном итоге приведет к существенному повышению ρ_v, вследствие чего резина из электропроводящей может стать диэлектриком.

Согласно общему определению понятия «деформация», набухание резин в жидких средах также

можно считать их деформированием. При рассмотрении процесса набухания на молекулярном уровне непосредственный контакт резины и жидкости приводит к диффузии последней в объем образца за счет наличия между макромолекулами эластомера свободного пространства. Благодаря этому молекулы жидкости достаточно легко и быстро проникают между макромолекулами, раздвигая и деформируя молекулярные цепи. Количество поглощаемого резинами растворителя различно и определяется сродством эластомера и растворителя, временем их взаимодействия, а также густотой пространственной вулканизационной сетки. Однако при набухании резины в отличие от деформации растяжения, сжатия и сдвига происходит увеличение объема образца и одновременное увеличение всех его линейных размеров. Это, естественно, сопровождается увеличением расстояния между частицами наполнителя, что затрудняет перенос зарядов и приводит к заметному повышению ρ_v.

Однако в процессе испарения растворителя – «отбухания» резины – первоначальная электропроводность восстанавливается. Таким образом, характер влияния на электропроводность резин является одним из основных отличий процесса деформации при набухании и отбухании от, например, растяжения образца при механическом воздействии и возвращения его в исходное состояние и требует более пристального внимания и изучения.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование изменения ρ_v в процессе набухания и отбухания электропроводящих резин.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Авторами были изготовлены и исследованы эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК): СКН-18СМ, СКН-26СМ (алкилсульфонатные) и БНСК-18АМН и БНКС-28 АМН (парафинатные) (*АО «Красноярский завод синтетического каучука»*, Россия). Данные марки каучуков различаются не только содержанием связанного нитрила акриловой кислоты, но и типом эмульгатора, применяемого при проведении процесса полимеризации, что оказывает решающее влияние как на вулканизационные свойства резиновых смесей, так и физико-механические и эксплуатационные свойства резин [13–16]. Для придания резинам электропроводящих свойств были использованы смесевые композиции [17], состоящие из электропроводного технического углерода марки УМ76 (*ЗАО «Химпласт»*, Россия), содержание которого варьировалось от 25 до 50 масс. д., в сочетании с 50 масс. д. малоактивного технического углерода П803 (*ОАО «Туймазытехуглерод»*, Россия) и 10 масс. д. графита ГК-1 (*ООО «Завальевский графит»*, Украина). Смесевая композиция наполнителей обеспечивает резиновой смеси удовлетворительные технологические свойства даже при общем содержании наполнителей 110 масс. д. на 100 масс. д. каучука, а резинам – высокие и стабильные электрические характеристики. Для вулканизации использовали стандартную вулканизующую группу, состоящую из оксида цинка, стеариновой кислоты, сульфенамида Ц и серы (группа компаний *«ВитаХим»*, Россия), а для облегчения проведения технологических операций переработки – дибутилфталат (ДБФ) (группа компаний *«Росхим»*, Россия).

Эластомерные композиции изготавливали на вальцах ЛБ 320 160/160 (*ООО «Металлист»*, Россия), причем электропроводный наполнитель вводили в резиновую смесь, уже содержащую технический углерод марки П803 [9]. После вылежки резиновые смеси вулканизовали при оптимальном времени вулканизации, определенном на реометре RPA-2000 (*Alpha Technologies*, США). Степень набухания резин после 48 ч воздействия на них органических растворителей (гептан (*АО «ОРГХИМ»*, Россия), бензин марок АИ-80, АИ-92, АИ-95 (*АО «Газпромнефть-МНПЗ»*, Россия)) определяли в соответствии с ГОСТ 9.030-74[1].

Основную характеристику электропроводящих резин – показатель удельного объемного электросопротивления – определяли потенциометрическим методом (ИСО 1853:1998[2]). Образцы резин перед измерением термостатировали в течение 1 ч при 120 °С. После измерения исходного значения ρ_v образцы резин помещали в органические растворители на 48 ч. После этого проводили полное удаление растворителя из объема набухших образцов путем их сушки до постоянной массы при температуре 20 °С, снова термостатировали их в воздушном термостате в течение 1 ч при 120 °С и измеряли ρ_v.

Для определения природы веществ, экстрагированных из резин в результате воздействия на них растворителей, с помощью ИК-спектрометра Фурье (*Bruker*, Германия) были получены спектры растворителей до и после нахождения в них исследованных резин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения степени набухания изготовленных резин приведены в табл. 1.

[1] ГОСТ 9.030-74 Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. [GOST 9.030-74. Unified system of corrosion and ageing protection. Vulcanized rubbers. Method of testing resistance to attack by corrosive media in limp state. Moscow: Standartinform; 2008.]

[2] ISO 1853:1998. Conducting and dissipative rubbers, vulcanized or thermoplastic – Measurement of resistivity.

Таблица 1. Степень набухания резин в органических растворителях (на примере резины, содержащей 35.0 масс. д. технического углерода УМ76)
Table 1. Degree of swelling of rubbers in the organic solvents (for example, rubber containing 35.0 mass fractions of carbon black UM76)

Эластомерная основа резины Elastomeric rubber base	Степень набухания после 48 ч, % Degree of swelling after 48 h, %			
	Гептан Heptane	АИ-80 AI-80	АИ-92 AI-92	АИ-95 AI-95
СКН-18СМ NBR18	1.6	30.7	18.7	36.1
СКН-26СМ NBR26	−0.8	15.1	11.4	17.7
БНКС-18АМН NBR1845	5.0	42.6	39.2	60.0
БНКС-28АМН NBR2645	−0.8	14.9	14.0	20.3

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что степень набухания определяется типом используемого каучука и растворителя. Более стойкими к набуханию являются резины на основе каучуков с бóльшим содержанием НАК вне зависимости от типа применяемого для получения каучука эмульгатора. Резины на основе парафинатных каучуков уступают по стойкости к набуханию резинам на основе алкилсульфонатных каучуков. Особенно ярко это проявляется у резин на основе каучуков, содержащих 18% НАК.

Заметное влияние на степень набухания резин оказывает тип использованного растворителя. Наименьшая степень набухания резин наблюдается в гептане за счет значительной разницы параметров растворимости каучуков и растворителя. Для резин на основе СКН-26СМ и БНКС-28АМН имеет место даже уменьшение массы образцов после набухания по сравнению с исходными значениями. Это вероятно связано с вымыванием части ингредиентов из образца в процессе его набухания. Более интенсивно, чем в гептане, исследованные резины набухают в бензинах АИ-80, АИ-92 и АИ-95, что связано с наличием в их составе полярных добавок, повышающих октановое число. По увеличению степени набухания использованные в работе бензины можно расположить в следующей последовательности: АИ-95 > АИ-80 > АИ-92. Увеличение содержания НАК в каучуке приводит к заметному снижению влияния марки бензина на степень набухания резин.

В табл. 2 на примере резины на основе СКН-18СМ, содержащей 30.0 масс. д. электропроводного технического углерода УМ76, 50.0 масс. д. малоактивного технического углерода П803 и 10.0 масс. д. графита ГК-1 показано изменение линейных размеров образца до и после его набухания в выбранных растворителях.

Представленные в табл. 2 данные наглядно демонстрируют значительное изменение линейных размеров образцов после длительного (48 ч) воздействия растворителей, что является доказательством протекания деформационных процессов, влияющих на сформированную в резине углерод-эластомерную структуру. Можно отметить, что степень деформации образца по длине и толщине различна при воздействии любого из рассмотренных растворителей, т.е. образец неравномерно деформируется при набухании. Величина деформации по толщине образца заметно превосходит деформацию по длине для всех образцов и сред.

Таким образом, используемые в работе растворители в разной степени взаимодействуют с исследуемыми резинами с точки зрения интенсивности их поглощения испытуемым материалом, а, следовательно, и изменения размеров набухших образцов. Это позволяет более полно оценить влияние деформации в процессе набухания на показатель удельного объемного электросопротивления.

На рис. 1–4 приведены зависимости показателя ρ_v от содержания в резине технического углерода, а также кратность изменения показателя ρ_v, которая была определена как отношение между значениями этого показателя до и после описанного выше воздействия.

Как видно из рис. 1–4, набухание резины в любом из рассмотренных растворителей с последующим его полным удалением по описанной выше схеме позволяет получить материал с меньшим значением удельного объемного электросопротивления по сравнению с исходным значением. Кратность снижения показателя ρ_v изменяется в широком диапазоне значений. Из представленных данных видно, что наибольший эффект снижения показателя ρ_v наблюдается у резин, содержащих минимальное из рассмотренных дозировок электропроводного технического углерода УМ76 (25 масс. д.). Кратность снижения удельного объемного электросопротивления для этих резин составляет 15.0–20.5. Для резин с содержанием технического углерода УМ76 30 масс. д. и более

Таблица 2. Изменение линейных размеров образцов резин на основе СКН-18СМ до и после набухания в различных растворителях
Table 2. Change in the linear dimensions of the rubber samples based on NBR18 before and after swelling in various solvents

Линейный размер и масса образца Linear dimension and mass of sample	Значение линейного размера образца Sample linear dimension value		Изменение, % Change, %
	Исходное Before swelling	После набухания After swelling	
Гептан / Heptane			
Толщина, мм Width, mm	1.87	1.94	3.74
Длина, мм Length, mm	60.0	61.0	1.67
Масса, г Mass, g	1.926	1.963	1.92
Бензин марки АИ-80 / Gasoline grade AI-80			
Толщина, мм Width, mm	1.87	2.29	22.5
Длина, мм Length, mm	60.0	68.0	13.3
Масса, г Mass, g	1.930	2.580	33.7
Бензин марки АИ-92 / Gasoline grade AI-92			
Толщина, мм Width, mm	1.87	2.21	18,2
Длина, мм Length, mm	60.0	67.0	11.7
Масса, г Mass, g	1.912	2.408	25.9
Бензин марки АИ-95 / Gasoline grade AI-95			
Толщина, мм Width, mm	2.08	2.56	23.1
Длина, мм Length, mm	60.0	69.0	15.0
Масса, г Mass, g	2.139	2.934	37.2

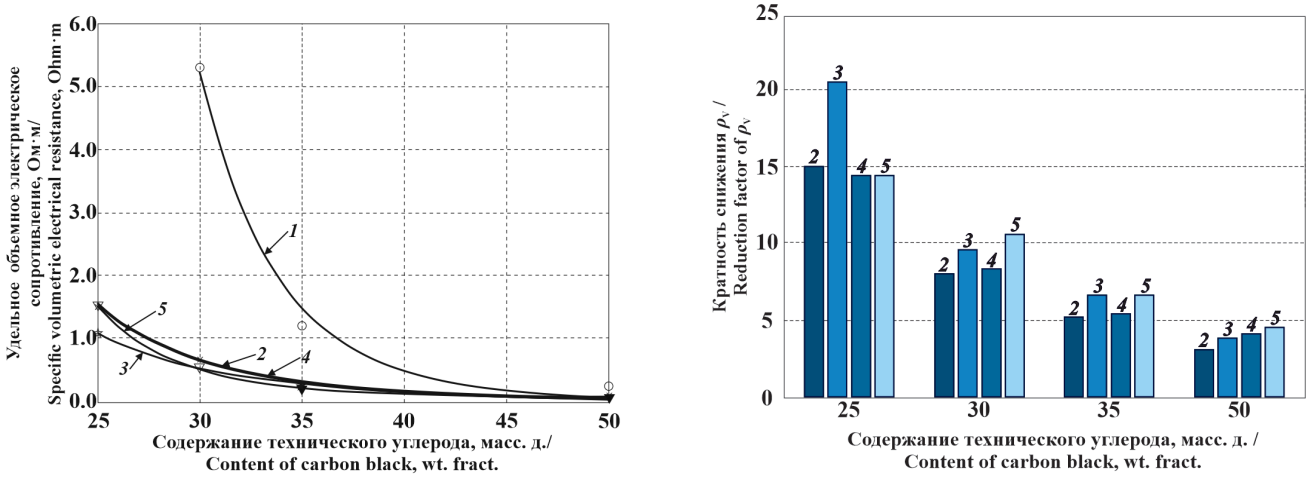
эффект снижения показателя ρ_v выражен менее ярко – кратность снижения находится в интервале 1.1–5.0.

Следует отметить, что тип эластомерного связующего, используемого для получения электропроводящих резин [14], оказывает влияние на величину ρ_v материала, полученного по описанному выше способу. В наибольшей степени увеличение кратности снижения ρ_v прослеживается у резин на основе парафинатных БНК.

При сравнении электрических свойств равнонаполненных резин на основе исследованных каучуков можно отметить, что кратность снижения показателя ρ_v для большинства резин увеличивается с увеличением степени набухания и соответственного увеличения их деформации в процессе набухания.

Результаты, представленные на рис. 1–4, показывают, что увеличение содержания в смесевом наполнителе технического углерода марки УМ76 в интервале дозировок от 25 до 50 масс. д. в случае обработки резин по предлагаемой технологии изменяет значение показателя ρ_v в пределах одного порядка. Таким образом, рассмотренный способ обработки резин позволяет сократить содержание дорогостоящего наполнителя в композиции, что приведет к снижению себестоимости материала и повышению комплекса технологических и физико-механических свойств резиновых смесей и резин.

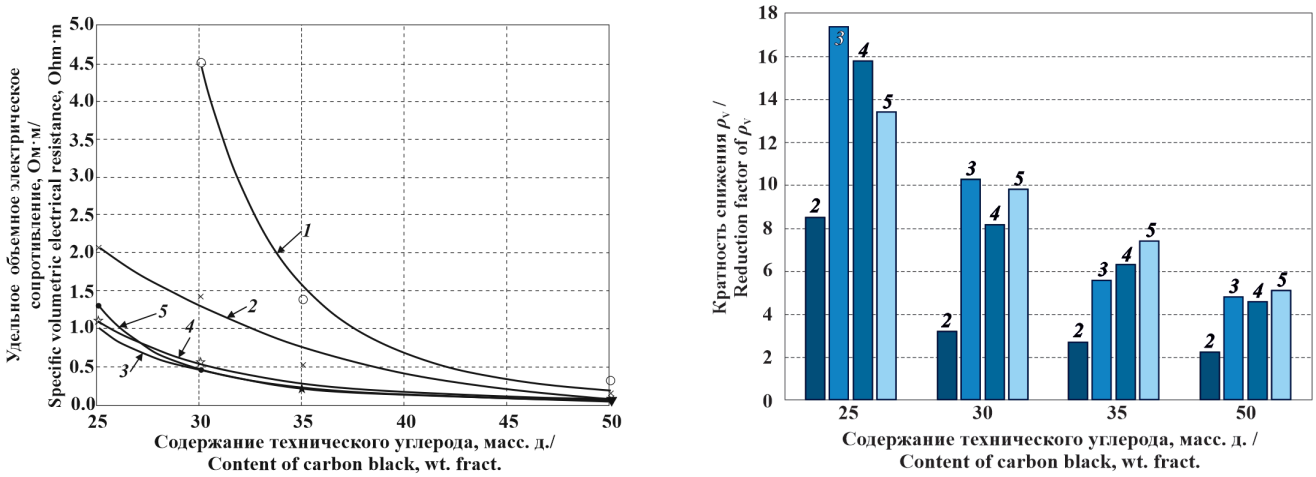
При набухании резины молекулы растворителя, увеличивая расстояние между макромолекулами, тем самым могут способствовать переходу ингредиентов, входящих в состав резины, в растворитель. Поэтому естественно предположить, что эффект снижения показателя ρ_v резин при их контакте с органическими растворителями обусловлен процессами экстракции из резины ингредиентов, влияющих на образование углерод-эластомерной структуры и формированием в процессе удаления растворителя более развитой углерод-эластомерной структуры.



a b

Рис. 1. Зависимость ρ_v от содержания технического углерода УМ76 (а) и кратность его снижения (b) для электропроводящих резин на основе СКН-18СМ:
1 – до воздействия; *2* – гептан; *3* – бензин АИ-80; *4* – бензин АИ-92; *5* – бензин АИ-95.

Fig. 1. Dependence of the ρ_v value on the content of carbon black UM76 (a) and reduction factor of the ρ_v value (b) for electrically conductive rubbers based on NBR18:
(*1*) before interaction, (*2*) heptane, (*3*) AI-80 gasoline, (*4*) AI-92 gasoline, and (*5*) AI-95 gasoline.



a b

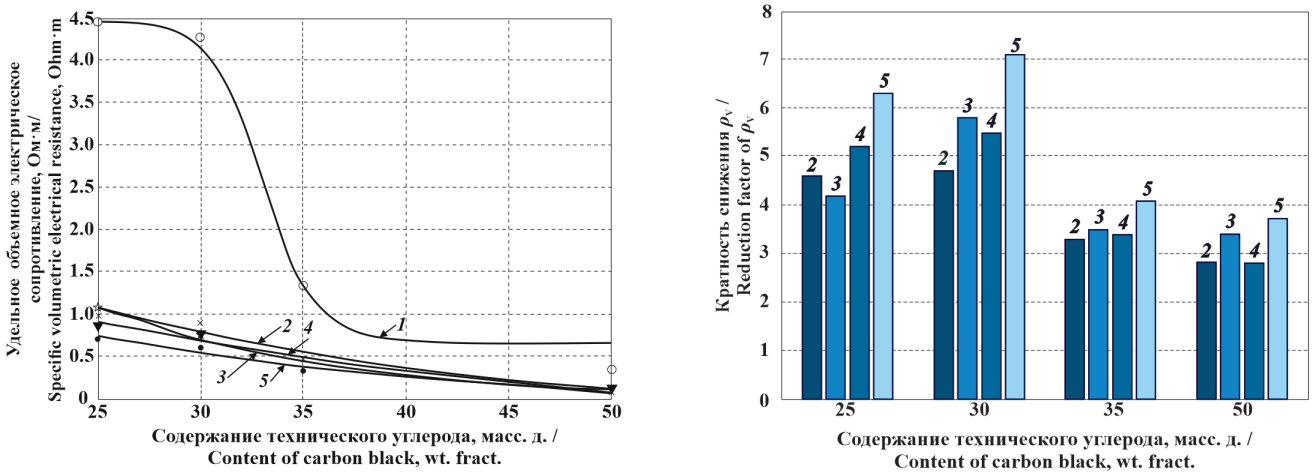
Рис. 2. Зависимость ρ_v от содержания технического углерода УМ76 (а) и кратность его снижения (b) для электропроводящих резин на основе СКН-26СМ:
1 – до воздействия; *2* – гептан; *3* – бензин АИ-80; *4* – бензин АИ-92; *5* – бензин АИ-95.

Fig. 2. Dependence of the ρ_v value on the content of carbon black UM76 (a) and reduction factor of the ρ_v value (b) for electrically conductive rubbers based on NBR26:
(*1*) before interaction, (*2*) heptane, (*3*) AI-80 gasoline, (*4*) AI-92 gasoline, and (*5*) AI-95 gasoline.

На рис. 5 и 6 представлены спектры использованных растворителей до и после нахождения в них исследованных резин, полученные на ИК-спектрометре Фурье.

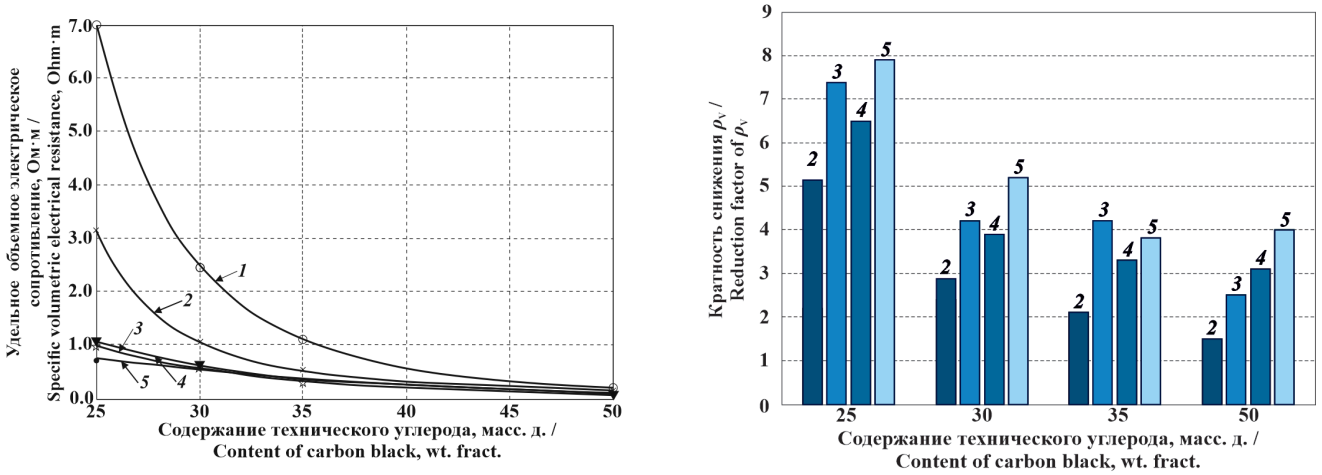
При сравнении ИК-спектров растворителя (бензина марки АИ-95) до и после его взаимодействия с резинами на основе каучуков СКН-18СМ и БНКС-18АМН (рис. 5, 6) можно отметить появление полос, свидетельствующих о том, что в результате набухания резин происходит экстракция растворителем низкомолекулярных веществ из резины. Для всех рассмотренных растворителей можно отметить наличие характеристических полос поглощения 1284 и 1121 $см^{-1}$. Согласно [18] такие полосы характерны для соединений, содержащих в своем составе эфирную группу. В исследованных в рамках данной работы резинах из всех входящих в ее состав ингредиентов эфирную группу содержит только пластификатор – дибутилфталат.

Отрицательное влияние пластификатора на электропроводность резин при сохранении постоянного содержания технического углерода вполне объяснимо и известно достаточно давно. Однако исключение его из состава резиновой смеси с целью снижения



a b

Рис. 3. Зависимость ρ_v от содержания технического углерода УМ76 (a) и кратность его снижения (b) для электропроводящих резин на основе БНКС-18АМН:
1 – до воздействия; *2* – гептан; *3* – бензин АИ-80; *4* – бензин АИ-92; *5* – бензин АИ-95.
Fig. 3. Dependence of the ρ_v value on the content of carbon black UM76 (a) and reduction factor of the ρ_v value (b) for electrically conductive rubbers based on БНКС-18АМН:
(*1*) before interaction, (*2*) heptane, (*3*) AI-80 gasoline, (*4*) AI-92 gasoline, and (*5*) AI-95 gasoline.



a b

Рис. 4. Зависимость ρ_v от содержания технического углерода УМ76 (a) и кратность его снижения (b) для электропроводящих резин на основе БНКС-28АМН:
1 – до воздействия; *2* – гептан; *3* – бензин АИ-80; *4* – бензин АИ-92; *5* – бензин АИ-95.
Fig. 4. Dependence of the ρ_v value on the content of carbon black UM76 (a) and reduction factor of the ρ_v value (b) for electrically conductive rubbers based on NBR2645:
(*1*) before interaction, (*2*) heptane, (*3*) AI-80 gasoline, (*4*) AI-92 gasoline, and (*5*) AI-95 gasoline.

показателя ρ_v не всегда возможно. В случае резиновых смесей на основе БНК в силу их высокой полярности и, как следствие, высокой вязкости отсутствие пластификатора осложняет изготовление и переработку на смесительном и формующем оборудовании.

В связи с этим, в случае электропроводящих резин на основе БНК встает выбор между изготовлением более технологичной резиновой смеси или получением готового изделия с более высоким уровнем электрических характеристик. Рассмотренный выше способ обработки позволяет устранить отрицательное действие пластификатора на показатель ρ_v материала. После подбора соответствующего растворителя описанный способ может быть применим и к резинам на основе каучуков общего назначения [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассмотрен способ направленного физического воздействия на сформировавшуюся в резине в процессе ее изготовления углерод-эластомерную структуру, который обеспечивает снижение ρ_v электропроводящих резин в 2–20 раз. Снижение ρ_v при контакте эластомерного материала

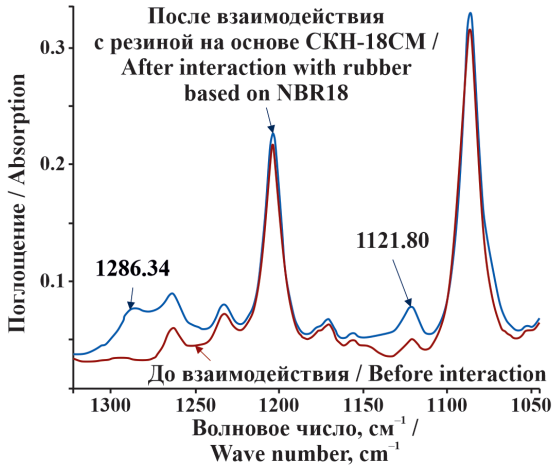


Рис. 5. Спектр нарушенного полного внутреннего отражения бензина АИ-95 до и после взаимодействия с резиной на основе СКН-18СМ.
Fig. 5. Attenuated total reflection spectrum of AI-95 gasoline before and after interaction with the rubber compositions based on NBR18.

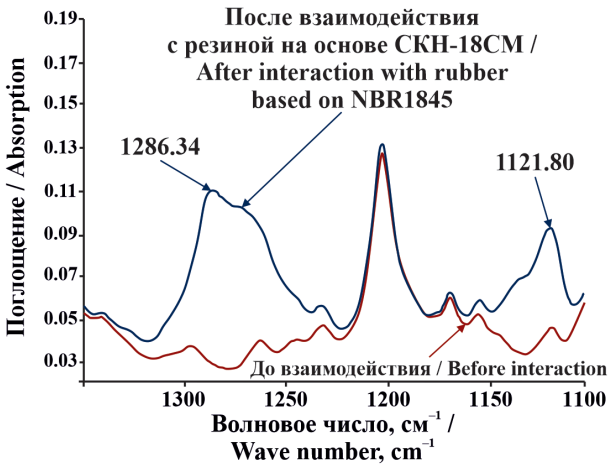


Рис. 6. Спектр нарушенного полного внутреннего отражения бензина АИ-95 до и после взаимодействия с резиной на основе БНКС-18АМН.
Fig. 6. Attenuated total reflection spectrum of AI-95 gasoline before and after interaction with the rubber compositions based on NBR1845.

с растворителем происходит за счет формирования более развитой углерод-эластомерной структуры в процессе набухания-отбухания резины и частичного удаления из нее пластификатора. Предложенный способ направленного физического воздействия на углерод-эластомерную структуру позволяет решить проблему отрицательного влияния пластификатора на ρ_v без исключения его из состава резиновой смеси.

Финансовая поддержка

Данное исследование не имело какой-либо финансовой поддержки от сторонних организаций.

Financial support

This study did not have any financial support from outside organizations.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang L.H., Yang X., Gao J. Study on microstructure effect of carbon black particles in filled rubber composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2018;2018: Article ID 2713291. https://doi.org/10.1155/2018/2713291
2. Gao M., Zheng F., Xu J., Zhang S., Bhosale S.S., Gu, J., Hong R. Surface modification of nano-sized carbon black for reinforcement of rubber. *Nanotechnol. Rev.* 2019;8(1);405-414. https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0036
3. Robertson C.G., Tunnicliff L.B., Maciag L., Bauman M.A., Miller K., Herd C.R., Mars W.V. Characterizing distributions of tensile strength and crack precursor size to evaluate filler dispersion effects and reliability of rubber. *Polymers.* 2020;12(1):203. https://doi.org/10.3390/polym12010203
4. Bakošová D. The study of the distribution of carbon black filler in rubber compounds by measuring the electrical conductivity. *Manuf. Technol.* 2019;19(3):366-370. http://doi.org/10.21062/ujep/297.2019/a/1213-2489/MT/19/3/366

REFERENCES

1. Huang L.H., Yang X., Gao J. Study on microstructure effect of carbon black particles in filled rubber composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2018;2018: Article ID 2713291. https://doi.org/10.1155/2018/2713291
2. Gao M., Zheng F., Xu J., Zhang S., Bhosale S.S., Gu J., Hong R. Surface modification of nano-sized carbon black for reinforcement of rubber. *Nanotechnol. Rev.* 2019;8(1);405-414. https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0036
3. Robertson C.G., Tunnicliff L.B., Maciag L., Bauman M.A., Miller K., Herd C.R., Mars W.V. Characterizing distributions of tensile strength and crack precursor size to evaluate filler dispersion effects and reliability of rubber. *Polymers.* 2020;12(1):203. https://doi.org/10.3390/polym12010203
4. Bakošová D. The study of the distribution of carbon black filler in rubber compounds by measuring the electrical conductivity. *Manuf. Technol.* 2019;19(3):366-370. http://doi.org/10.21062/ujep/297.2019/a/1213-2489/mt/19/3/366

5. Stavropoulos S.G., Sanida A., Psarras G.C. A comparative study on the electrical properties of different forms of carbon allotropes – Epoxy nanocomposites. *Express Polym. Lett.* 2020;14(5):477-490.
http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.38

6. Harea E., Datta S., Stěnička M., Stoček R. Electrical conductivity degradation of fatigued carbon black reinforced natural rubber composites: Effects of carbon nanotubes and strain amplitudes. *Express Polym. Lett.* 2019;13(12):1116-1124.
http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.96

7. Sancaktar E., Basan S. Comparison of Electrical Conductivity in Compounds of Carbon Black with Natural and Butadiene Rubbers. *Front. Mater.* 2019;6:265.
https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00265

8. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты. М.: ООО Издательский центр «Техинформ МАИ»; 2012. 744 с. ISBN 978-5-89551-023-0

9. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия. М.: ООО Издательский центр «Техинформ МАИ»; 2012. 641 с. ISBN 978-5-89551-025-4

10. Li Y., Zhu P., Zhang Q., Chen B., Zhu Z. Study on the Properties of Rubber with Different Contents of Carbon Black. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2019;677(2):022043.
http://doi.org/10.1088/1757-899X/677/2/022043

11. Al-Sehemi A.G., Al-Ghamdi A.A., Dishovsky N.T., Malinova P.A., Atanasov N.T., Atanasova G.L. Electrical, mechanical and dynamic properties of ternary composites from acrylonitrile butadiene rubber and conductive fillers. *Bull. Mater. Sci.* 2019;42(4):189.
https://doi.org/10.1007/s12034-019-1869-2

12. Овсянников Н.Я., Корнев А.Е. Исследование свойств материалов, полученных при высокотемпературной обработке резин. *Каучук и резина.* 1997;3:28-30.

13. Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017;60(10):53-57.
https://doi.org/10.6060/tcct.20176010.5486

14. Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А. Влияние способа выделения каучука из латекса на свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Тонкие химические технологии.* 2017;12(4):85-90.
https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-4-85-90

15. Amin L.M.N., Hanafi I, Nadras O. Comparative study of Bentonite filled acrylonitrile butadiene rubber and carbon black filled NBR composites properties. *Int. J. Automot. Mech.* Eng. 2018;15(3):5468-5475.
https://doi.org/10.15282/ijame.15.3.2018.5.0420

16. Maciejewska M., Sowińska A. Thermal characterization of the effect of fillers and ionic liquids on the vulcanization and properties of acrylonitrile–butadiene elastomer. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019;138(6):4359-4373.
http://doi.org/10.1007/s10973-019-08187-8

17. Овсянников Н.Я., Корнев А.Е. Создание электропроводных резин с использованием смесевых композиций технического углерода. *Вестник МИТХТ.* 2007;2(4):52-56.

18. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова; 2012. 55 с.

5. Stavropoulos S.G., Sanida A., Psarras G.C. A comparative study on the electrical properties of different forms of carbon allotropes – Epoxy nanocomposites. *Express Polym. Lett.* 2020;14(5):477-490.
http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.38

6. Harea E., Datta S., Stěnička M., Stoček R. Electrical conductivity degradation of fatigued carbon black reinforced natural rubber composites: Effects of carbon nanotubes and strain amplitudes. *Express Polym. Lett*. 2019;13(12):1116-1124.
http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.96

7. Sancaktar E., Basan S. Comparison of Electrical Conductivity in Compounds of Carbon Black with Natural and Butadiene Rubbers. *Front. Mater.* 2019;6:265.
https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00265

8. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (Eds). *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Ch.1. Kauchuki i ingredienty* (Great reference book of the rubber-maker. Part 1. Rubbers and ingredients). Moscow: Tekhinform MAI Publishing Center; 2012. 744 p. (in Russ.). ISBN 978-5-89551-023-0

9. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (Eds). *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Ch.2. Reziny i rezinotekhnicheskie izdeliya* (Great reference book of the rubber-maker. Part 2. Rubber and rubber products). Moscow: Tekhinform MAI Publishing Center; 2012. 641 p. (in Russ.). ISBN 978-5-89551-025-4

10. Li Y, Zhu P. Zhang Q., Chen B., Zhu Z. Study on the Properties of Rubber with Different Contents of Carbon Black. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2019;677(2):022043.
http://doi.org/10.1088/1757-899X/677/2/022043

11. Al-Sehemi A.G., Al-Ghamdi A.A., Dishovsky N.T., Malinova P.A., Atanasov N.T., Atanasova G.L. Electrical, mechanical and dynamic properties of ternary composites from acrylonitrile butadiene rubber and conductive fillers. *Bull. Mater. Sci.* 2019;42(4):189.
https://doi.org/10.1007/s12034-019-1869-2

12. Ovsyannikov N.Ya., Kornev A.E. Study of the properties of materials obtained by high-temperature processing of rubbers. *Kauchuk i rezina.* 1997;3:28-30 (in Russ.).

13. Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Influence technological additives on properties of rubber based on butadiene-nitrile caoutchuc. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2017;60(10):53-57 (in Russ.).
https://doi.org/10.6060/tcct.20176010.5486

14. Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Il'in A.A. The influence of the method of rubber isolation from latex on the properties of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(4):85-90 (in Russ.).
https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-4-85-90

15. Amin L.M.N., Hanafi I, Nadras O. Comparative study of Bentonite filled acrylonitrile butadiene rubber and carbon black filled NBR composites properties. *Int. J. Automot. Mech. Eng.* 2018;15(3):5468-5475.
https://doi.org/10.15282/ijame.15.3.2018.5.0420

16. Maciejewska M., Sowińska A. Thermal characterization of the effect of fillers and ionic liquids on the vulcanization and properties of acrylonitrile–butadiene elastomer. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019;138(6):4359-4373.
http://doi.org/10.1007/s10973-019-08187-8

17. Ovsjannikov N.Ya., Kornev A.E. Creation of electrical conductivity rubbers by using of carbon black compositions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2007;2(4):52-56 (in Russ.).

19. Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Корнев А.Е., Карелина В.Н. Способ получения электропроводящего эластомерного материала: РФ пат. 2472813. № 2011142440/05; заявл. 20.10.2011; опубл. 20.01.2013. Бюл. 2.

18. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii* (IR spectra of the main classes of organic compounds). Moscow: MGU; 2012. 55 p. (in Russ.).

19. Kovaleva L.A., Ovsyannikov N.Ya., Kornev A.E., Karelina V.N. A method of obtaining a conductive elastomeric material: RF Patent 2472813. Appl. No. 2011142440/05; filed 10/20/2011; publ. 01/20/2013. (in Russ.).

Об авторах:

Ковалева Людмила Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kovaleva-mitht@mail.ru. https://orcid.org/0000-0002-9949-8464

Овсянников Николай Яковлевич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: ovsyannikov@mirea.ru. https://orcid.org/0000-0001-8544-9808

Зуев Антон Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет». E-mail: antonzuev76@gmail.com. Scopus Author ID 56895792200, https://orcid.org/0000-0003-0507-9427

About the authors:

Lyudmila A. Kovaleva, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kovaleva-mitht@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-9949-8464

Nikolay Ya. Ovsyannikov, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: ovsyannikov@mirea.ru. https://orcid.org/0000-0001-8544-9808

Anton A. Zuev, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: antonzuev76@gmail.com. Scopus Author ID 56895792200, https://orcid.org/0000-0003-0507-9427

Поступила: 16.01.2020; получена после доработки: 08.03.2020; принята к опубликованию: 23.09.2020.
The article was submitted: January 16, 2020; approved after reviewed: March 08, 2020; accepted for publication: September 23, 2020.