

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ, НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Волков А.О.\*, Наумова Ю.А., Козлова А.О., Коновалова К.Д., Ковалева Л.А., Дорохов А.В.

*МИРЭА – Российский технологический университет*

\*volkovant16@yandex.ru

*В работе исследовано влияние оксида цинка, легированного алюминием (ZnO:Al), на вулканизационные характеристики и электрофизические, физико-механические свойства эластомерной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука. Установлено, что использование ZnO:Al в качестве наполнителя в бутадиен-нитрильном каучуке позволяет снизить удельное объемное электросопротивление композиции и приводит к образованию проводящей структуры внутри полимерной матрицы. Снижение значения этого показателя наблюдалось при введении 5 масс. ч. ZnO:Al (1,2 ат. %).*

**Ключевые слова:** электропроводящие композиции, легирование, бутадиен-нитрильный каучук, наполнитель, электропроводность, оксид цинка.

## THE EFFECT OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE ON THE PROPERTIES OF AN ELASTOMERIC COMPOSITION BASED ON NITRILE RUBBER

Volkov A.O.\*, Naumova Y.A., Kozlova A.O., Konovalova K.D, Kovaleva L.A., Dorokhov A.V.

*MIREA – Russian Technological University*

*In this work, the effect of aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) on the vulcanization characteristics and the electrophysical and physico-mechanical properties of an elastomeric composition based on nitrile rubber was investigated. It has been established that the use of ZnO:Al as a filler in nitrile rubber makes it possible to reduce the specific volume electrical resistance of the rubber and reproduce the structure of the conductive structure inside the polymer matrix. A decrease in the value of this indicator was observed with the introduction of 5 wt. % ZnO:Al (1,2 at. %).*

**Keywords:** electrically conductive compositions, alloying, butadiene-nitrile rubber.

### Введение

Для придания эластомерным материалам (резинам, клеям и герметикам) неприсущей им способности проводить электрический ток используются в основном углеродные, редко – металлические наполнители. Выбор наполнителей во многом связан со спецификой эксплуатации изделия. Наиболее востребованным из металлических наполнителей является серебро, ввиду превосходного сочетания его свойств тепло- и электропроводности, однако, высокая стоимость и невозможность образования цепочечной структуры в полимере накладывает ограничения на его использование. В связи с этим, потребность в альтернативных и доступных наполнителях для полимерных систем не только не уменьшается, но, наоборот, постоянно возрастает. Кроме того, уделяется большое внимание качеству и безопасности наполнителей. По этой причине мировые тенденции направлены на использование гибридных систем наполнителей, либо создание новых материалов. Требуемый уровень электропроводности эластомерных композиций обеспечивается введением в их состав различных порошкообразных наполнителей, степень влияния которых зависит от их типа, морфологической структуры и количества [1].

Среди малоизученных неорганических наполнителей для композитов представляет интерес оксид цинка, легированный алюминием (ZnO:Al). Ряд исследований показал, что порошки оксида цинка (ZnO), легированные различными металлами, обладают низким удельным сопротивлением, а также высоким коэффициентом пропускания в видимой области [2]. Некоторые исследования композитов демонстрируют применение наполнителя для антистатических материалов [3]. В качестве одного из перспективных направлений можно выделить его применение как защитного материала от электромагнитных помех за счет свойств алюминия [4].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование влияния состава, структурных параметров ZnO:Al и его содержания на вулканизационные характеристики резиновых смесей, упруго-прочностные и электрофизические свойства получаемых вулканизатов.

#### Объекты и методы исследования

В данном исследовании в качестве электропроводного наполнителя использовали получаемый методом совместного осаждения оксид цинка, легированный алюминием ZnO:Al. Исследование влияния наполнителя проводили на модельных образцах эластомерных композитов, изготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН.

Определение дисперсного состава наполнителя методом лазерной дифракции проводили в водной среде на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия), разрешающая способность которого отвечает диапазону частиц 0,08–2000 мкм. Измерение удельной поверхности  $S_{уд}$  наполнителя проводили по методу БЭТ на анализаторе удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova 4200e («Quantachrome instruments», США). Определение локального состава фаз и степени легирования оксида цинка алюминием выполняли с помощью системы энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием программного обеспечения INCA. Микроструктуру поверхности полученного наполнителя наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D FEG («FEI Company», США). Результаты исследований и основные характеристики наполнителя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства полученного наполнителя

Образец	Содержание примеси Al, ат. %		$d_1$	$d_2$	Удельная поверхность, $m^2/g$
	Расчетная	РСМА			
ZnO:Al	1,5	1,2	1,3	24,0	5,67

Резиновые смеси изготавливали в две стадии. Сначала на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 изготавливали маточную смесь, содержащую все ингредиенты, кроме наполнителя и серы. Далее маточную смесь делили на равные части и в каждую из них вводили ZnO:Al и серу в соотношениях, приведённых в табл. 2.

Таблица 2

Рецептуры исследованных резиновых смесей

№ п.п.	Ингредиенты	Шифр резиновой смеси				
		1	2	3	4	5
1	БНКС 28 АМН	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	Оксид цинка	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
4	Эфир ЛЗ-7	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
5	Ацетонанил	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	Сульфенамид Ц	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
7	Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
8	ZnO:Al (1,2 ат. %)	<b>0</b>	<b>5,0</b>	<b>10,0</b>	<b>20,0</b>	<b>30,0</b>

Свойства резиновых смесей и резин определяли по стандартным методикам: определение вулканизационных характеристик проводили с использованием безроторного реометра D-MDR 3000 компании «MonTech», оснащенного аналитическим программным обеспечением MonControl, упруго-прочностные свойства – в соответствии с ГОСТ 270-75.

Удельное объемное сопротивление ( $p_v$ ) определяли в соответствии с ГОСТ 6433.2. Размеры образцов для испытаний имели форму пластин 150×150 мм толщиной (1,0±0,1) мм. Образцы изготавливали методом компрессионного формования при температуре 150 °С в течение оптимального времени вулканизации, определенного на D-MDR 3000.

### Результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной цели решалась задача получения наполнителя и введения его в эластомерную матрицу. Использованный в работе дисперсный наполнитель был получен методом соосаждения. В качестве исходных веществ использовали раствор солей  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ( $n(Al)/n(Zn) = 1,5$  %) растворенный в дистиллированной воде. В исходный раствор по каплям добавляли щелочной раствор  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$  и перемешивали с использованием мешалки  $400\text{ об./мин.}$  до достижения  $pH = 7,2$ . Осадок отмывали дистиллированной водой в течение  $180\text{ мин.}$  после чего помещали в сушильный шкаф при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение  $1\text{ ч.}$  Полученный после сушки продукт помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , выдерживали  $120\text{ мин.}$  Далее температуру повышали до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали еще  $120\text{ мин.}$  Применение этого метода даёт возможность легировать оксид цинка в ходе процесса получения, а также управлять стехиометрическим составом получаемого наполнителя.

Изображение структуры поверхности и спектр ЭДС-анализа полученного наполнителя приведены на *рис. 1* и *рис. 2* соответственно. По данным РЭМ, агрегаты наполнителя имеют микроструктуру близкую к сферической с высокой склонностью к агрегации. Результаты ЭДС-анализа подтверждают наличие алюминия при проведении легирования оксида цинка, содержание примеси указано в табл. 1.

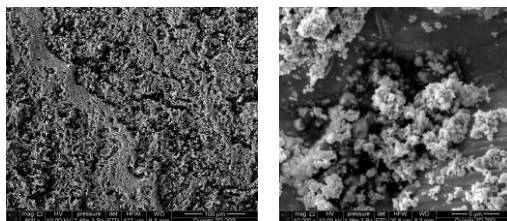


Рис. 1. Изображение структуры поверхности полученного наполнителя

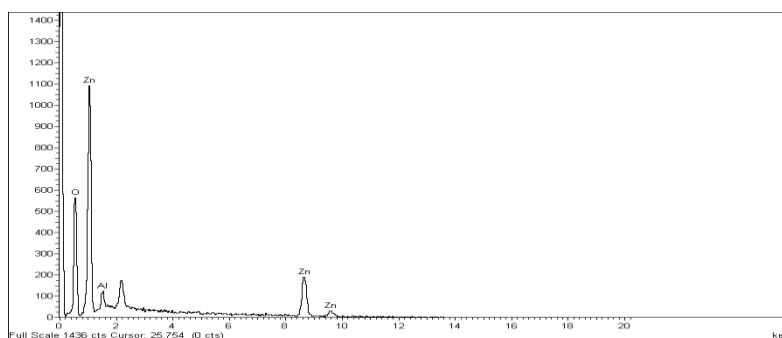


Рис. 2. Спектр ЭДС-анализа полученного наполнителя

Интегральное и дифференциальное распределение частиц исследованного наполнителя показано на *рис. 3*. Видно, что для полученного наполнителя  $ZnO:Al$  (1,2 ат. %) характерно бимодальное распределение частиц по размерам. Средний размер частиц продукта составляет  $d_1 = 1,3\text{ мкм}$  и  $d_2 = 24\text{ мкм}$ .

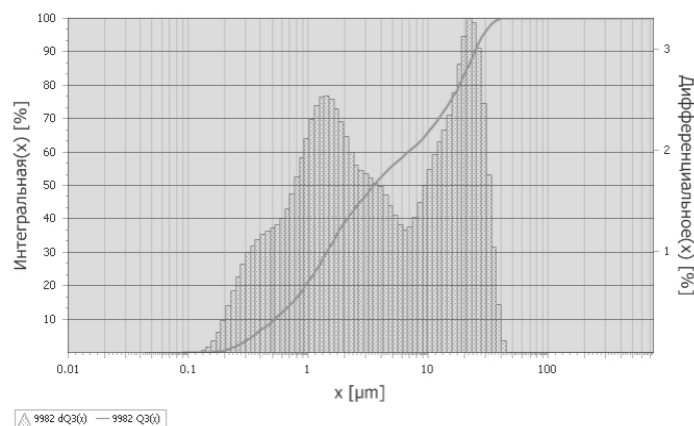


Рис. 3. Интегральная и дифференциальная диаграммы распределения частиц по размерам полученного наполнителя

Обобщенные результаты определения вулканизационных характеристик резиновых смесей в зависимости от содержания наполнителя приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические свойства резин

Показатели	Содержание ZnO:Al (1,2 ат. %), масс. ч.				
	0	5	10	20	30
Реометрические свойства резиновой смеси, определенные по ГОСТ Р 54547-2011 (T = 150 °C), виброреометр D-MDR 3000					
S' мин, дН·м	0,46	0,48	0,5	0,54	0,58
S' max, дН·м	9,73	10,17	9,03	9,29	9,2
Δ S', дН·м	9,27	9,69	8,53	8,75	8,62
t <sub>S1</sub> , мин	4,34	4,45	4,75	4,73	5,39
t <sub>S2</sub> , мин	4,59	4,7	5,07	4,99	5,67
t <sub>C(10)</sub> , мин	4,32	4,44	4,69	4,69	5,34
t <sub>C(50)</sub> , мин	5,36	5,52	5,86	5,66	6,37
t <sub>C(90)</sub> , мин	11,57	12,02	12,11	11,78	12,83
R <sub>v</sub> , мин <sup>-1</sup>	14,33	13,66	14,2	14,73	13,97
Физико-механические свойства вулканизатов, определенные по ГОСТ 270-75 (T = 150 °C t = 15 мин)					
f <sub>100%</sub> , МПа	0,17	0,11	0,14	0,27	0,31
f <sub>200%</sub> , МПа	0,93	0,79	0,86	1,09	0,99
f <sub>300%</sub> , МПа	1,41	1,70	1,69	1,76	1,47
Условная прочность f <sub>p</sub> , МПа	1,88	2,19	2,24	2,99	2,67
Относительное удлинение при разрыве, %	300	350	380	410	450

*Примечание:* S' min – минимальный, S' max – максимальный крутящий моменты, t<sub>S1</sub>, t<sub>S2</sub> – время под-вулканизации, ΔS' – приращение крутящего момента, t<sub>C(10)</sub>, t<sub>C(50)</sub> и t<sub>C(90)</sub> – время достижения степени завершенности процесса на 10, 50 и 90 %, R<sub>v</sub> – скорость процесса вулканизации, f<sub>100%, 200%, 300%</sub> – напряжение при заданном удлинении.

Представленные данные демонстрируют, что введение ZnO:Al (1,2 ат. %) в смесь приводит к снижению приращения крутящего момента (ΔS'). Следует отметить, что время начала вулканизации образцов резиновых смесей с шифрами 2–5 замедляется по сравнению с исходной смесью. Время достижения оптимума вулканизации для всех исследованных образцов находится на одном уровне, различия незначительны.

Анализ физико-механических характеристик в зависимости от содержания ZnO:Al (1,2 ат. %) показал, что при добавлении от 5 до 20 масс. ч. происходит увеличение прочностных характеристик, но при дальнейшем увеличении содержания прочность резин несколько снижается. У всех исследованных образцов наблюдается монотонное увеличение значения относительного удлинения, очевидно, связанное со снижением скорости процесса и меньшей плотностью вулканизационной сетки. Таким образом, при использовании исследуемого наполнителя свыше 10,0 масс. ч. необходимо интенсифицировать процесс вулканизации, например, классическим способом за счет повышения его температуры.

На рис. 4 видно, что объемное удельное электросопротивление уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. При увеличении дозировки наполнителя до 5 масс. ч. удельное объемное электросопротивление снижается на несколько порядков, и полученный композит можно отнести к антистатическим резинам. Снижение электрического сопротивления материала при указанном наполнении, вероятно, связано с образованием сплошного слоя токопроводящих кластеров ZnO:Al (1,2 ат. %) внутри эластомера, что необходимо для возможности переноса электрического заряда внутри эластомерного композита. Однако, когда концентрация наполнителя ZnO:Al превышает 5 масс. ч., удельное объемное сопротивление композита имеет тенденцию к стабилизации. Это может быть связано с тем, что при одинаковом содержании легирующего элемента ат. % электропроводность не ухудшается при увеличении содержания наполнителя ZnO:Al (1,2 ат. %) Следовательно, выбор соответствующей степени легирования позволит регулировать электропроводность композиции.

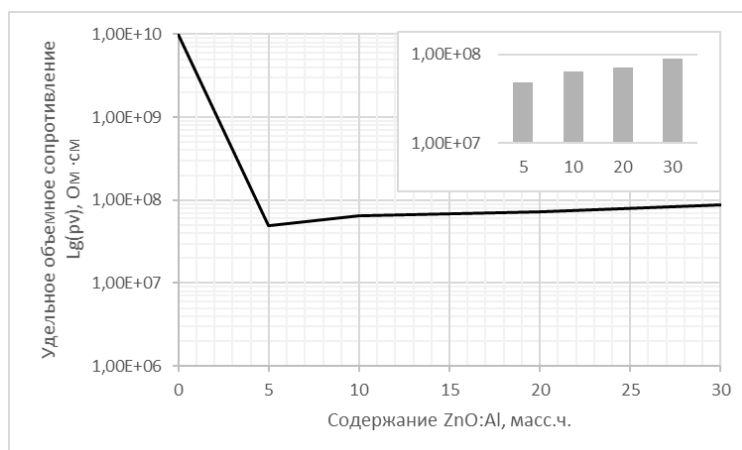


Рис. 4. Зависимость удельного объемного электросопротивления вулканизатов от содержания наполнителя

### Выводы

Анализ поведения эластомерных материалов в процессе вулканизации при температуре 150 °С показал, что введение наполнителя ZnO:Al (от 5 до 20 масс. ч.) в исследованные композиции не оказывает существенного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей, однако, дальнейшее повышение дозировки приводит к замедлению этого процесса и требует корректировки его технологических параметров для интенсификации образования сульфидирующего комплекса и поперечных связей.

Выявлено, что введение ZnO:Al в диапазоне от 5 до 20 масс. ч. приводит к повышению упруго-прочностных свойств (условной прочности при растяжении, напряжений при заданных удлинениях) вулканизатов на 146 % по сравнению с базовой композицией.

Установлено, что при введении ZnO:Al в количестве 5 масс. ч. удельное объемное электросопротивление снижается от  $10^{10}$  Ом·см до  $10^7$  Ом·см, позволяя получать полупроводниковые эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Полученные результаты позволяют сформировать вектор дальнейших исследований, направленных на использование наполнителей с различной степенью легирования и исследование их поведения в эластомерах различной природы.

### Библиография

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Zhang P. On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide // Powder Technol. Elsevier, 2014. V. 253. P. 360–367.
3. Zhang P. Aluminum-doped zinc oxide powders: Synthesis, properties and application // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25, N 2. P. 678–692.
4. Абдулхади Х.Д.А. Электромагнитные экраны на основе алюминия, его оксидов и углеродных волокон. Технологии, конструкции и свойства. Минск: Бестпринт, 2021. 118 с.