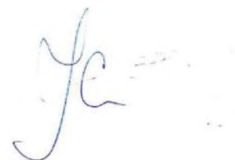


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



СЛОБОДКИНА КСЕНИЯ НИКОЛАЕВНА

**МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИИ УПЛОТНИТЕЛЬНОГО И
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ЖИДКОГО ТИОКОЛА**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Кзаков Юрий Михайлович

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Каучуки для изготовления композиций герметизирующего и уплотнительного назначения.....	13
1.1.1. Бутадиен-нитрильные каучуки. Получение, типы, свойства и области применения.....	13
1.2. Композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука герметизирующего назначения.....	17
1.2.1. Композиции на основе БНК, содержащие адгезионно- активные добавки.....	17
1.2.2. Адгезионные композиции на основе БНК и различных наполнителей.....	19
1.2.3. Композиции на основе БНК и полимеров.....	23
1.2.4. Самовосстанавливающиеся эластомеры и материалы с памятью формы на основе БНК.....	26
1.3. Полисульфидные олигомеры. Синтез и характеристики полисульфидных олигомеров.....	28
1.3.1. Принципы регулирования структуры и свойств композиций, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем.....	32
1.3.2. Применение полисульфидных олигомеров в качестве модифицирующих добавок для каучуков общего назначения и перспективы создания адгезивов на их основе.....	34
ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ.....	37
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	38

2.1. Объекты исследования.....	38
2.1.1. Бутадиен-нитрильные каучуки.....	38
2.1.2. Полисульфидный полимер НВБ-2.....	39
2.1.3. Наполнители.....	39
2.1.4. Вулканизирующие системы.....	40
2.1.5. Модификатор.....	41
2.1.6. Пластификатор.....	41
2.1.7. Растворитель.....	42
2.1.8. Адгезионные добавки.....	42
2.1.9. Агрессивные среды.....	43
2.2. Методика получения композиций.....	46
2.2.1. Приготовление композиций.....	46
2.3. Методы испытаний.....	47
2.3.1. Исследование реологических характеристик.....	47
2.3.2. Изучение реометрических характеристик вулканизации.....	47
2.3.3. Изучение кинетики низкотемпературной вулканизации композиций.....	49
2.3.4. Физико-механические испытания композиций.....	49
2.3.5. Определение плотности поперечных связей вулканизатов.....	49
2.3.6. Определение твердости резины.....	50
2.3.7. Определение эластичности резин по отскоку.....	50
2.3.8. Адгезионные свойства композиций.....	51
2.3.8.1. Метод определения прочности связи с металлом при нормальном отрыве.....	51

2.3.8.2. Метод определения прочности при сдвиге.....	51
2.3.8.3. Метод определения прочности при отслаивании.....	51
2.3.9. Испытание на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред.....	51
2.3.10. Испытание на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при статической деформации сжатии.....	52
2.3.11. Совмещенный метод анализа. Дифференциально-сканирующая калориметрия – Термогравиметрический метод анализа (ДСК-ТГА)	53
2.3.12. Динамический механический анализ (ДМА).....	53
2.3.13. Приготовление композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола, модифицированные углеродными нанотрубками.....	54
2.3.14. Определение релаксации напряжений композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	55
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	56
3.1. Реологические свойства композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	56
3.2. Выбор и определение оптимального содержания вулканизирующего агента низкотемпературной вулканизации.....	60
3.3. Реометрические характеристики ненаполненных и наполненных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	63
3.4. Кинетика низкотемпературной вулканизации наполненных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	67

3.5. Физико-механические свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	74
3.6. Упруго-релаксационные свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	83
3.7. Исследование термостабильности композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	88
3.8. Адгезионные показатели ненаполненных и наполненных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	91
3.9. Стойкость к агрессивным средам композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	113
3.10. Определение температуры перехода замерзания топологии витримера T_v	131
3.11. Определение энергии активации релаксации.....	133
3.12. Демонстрация эффекта самовосстановления композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.....	136
3.13. Разработка композиционных материалов на основе смеси бутадиен-нитрильного и жидкого тиокола герметизирующего назначения.....	138
ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	142
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Современное развитие техники требует создания и широкого применения эластомерных композиций уплотнительного и герметизирующего назначения с улучшенным комплексом свойств, работающих в постоянном контакте с агрессивными средами: топливами и маслами [1]. Получение данных эластомерных материалов выдвигает ряд научно-исследовательских и технических задач, связанных с их разработкой и производством. В настоящее время сырьём для получения эластомерных материалов уплотнительного и герметизирующего назначения благодаря умеренной стоимости и высоким физико-химическим свойствам все чаще применяется бутадиен-нитрильный каучук (БНК), который остается одним из самых востребованных каучуков специального назначения [2]. Свойства БНК существенно зависят от содержания в нём нитрильных групп (НГ). С увеличением содержания НГ в БНК улучшаются прочность, твердость, масло- и бензостойкость, но ухудшаются эластичность и технологические свойства [3]. Для улучшения перерабатываемости данных каучуков чаще всего применяют стандартные пластификаторы, но это приводит к ухудшению конечных свойств материала [4]. Одним из перспективных решений данной проблемы может стать модификация БНК полисульфидным олигомером (ПСО) – жидким тиоколом. Можно ожидать, что введение тиокола в композиции на основе БНК приведет к улучшению эластичности материала, что позволит снизить жесткость, уменьшить износ оборудования, повысить адгезионные характеристики.

Степень разработанности темы исследования.

Ранее, в работах Аверко-Антонович Л. А с сотрудниками [5-14], были представлены фундаментальные результаты изучения свойств ПСО, продуктов их модификации и герметиков на их основе. Далее исследования свойств герметиков на основе тиоколов были продолжены в работы научной группы Ю. Н. Хакимуллина [15-18]. В работах [19-27] изложены результаты исследований,

направленных на поиск путей модификации композиционных материалов на основе БНК с целью улучшения их технологических и эксплуатационных свойств.

В научной литературе на данный момент полностью отсутствуют результаты исследований, касающихся разработки и исследования композиционных материалов на основе смесей «БНК - жидкий тиокол».

Это и предопределило выбор направления данного диссертационного исследования, постановку его целей и задач.

Целью работы является разработка и исследование маслобензостойких композиций уплотнительного и герметизирующего назначения на основе смесей «БНК – жидкий тиокол».

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- Оценить с использованием реологических методов технологические свойства исследуемых композиций.
- Исследовать влияние состава композиций на закономерности их вулканизации, упруго-прочностные характеристики, термическую стабильность, способность к самовосстановлению, а также стойкость разрабатываемых материалов к агрессивным средам – минеральному маслу, бензину и тосолу.
- Исследовать закономерности формирования адгезионных свойств композиций на основе смесей «БНК – жидкий тиокол».
- Дать сравнительную характеристику разработанных композиций относительно коммерческих аналогов.

Научная новизна:

1. Методом динамического механического анализа установлено, что смеси БНК и жидкого тиокола двухфазны; при этом наблюдается снижение температуры стеклования БНК максимально на 7 °С, что свидетельствует о пластифицирующем действии тиокола и его ограниченной растворимости в каучуке.

2. Установлено, что жидкий тиокол в композициях с БНК приводит к более значительному снижению вязкости по сравнению низкомолекулярным

пластификатором – дибутилфталатом, взятым в таком же количестве, что и полисульфидный олигомер, благодаря гетерогенности смеси «БНК – жидкий тиokol».

3. Показано, что адгезионная прочность вулканизованных композиций на основе смесей БНК и жидкого тиокола не зависит от вида субстрата (сталь, дюралюминий, резина) и метода испытаний (нормальный отрыв, сдвиг, отслаивание), а определяется работой деформации, которая возрастает благодаря эластифицирующему действию тиокола и различных добавок (канифоль, инденкумароновая смола, нефтеполимерная смола и др.), влияющих аналогичным образом.

Теоретическая и практическая значимость.

Показано влияние жидкого тиокола на закономерности низко- и высокотемпературной вулканизации композиций на основе БНК комбинацией *n*-хинондиоксима и диоксида марганца, исследованы реологические и упруго-прочностные свойства композиций.

Выявлены закономерности формирования адгезионных свойств композиций на основе смесей БНК и жидкого тиокола с использованием различных субстратов и методов испытаний.

Разработаны маслобензостойкие композиции на основе БНК и жидкого тиокола. Результаты оценки физико-механических и адгезионных показателей, а также стойкости к агрессивным средам (бензин, минеральное масло и тосол) в сравнении с коммерческими аналогами по результатам испытаний опытной партии материала на основе смеси БНК марки БНКС-40АМН и тиокола марки НВБ-2 в Центре испытаний и разработки методик ООО «Сибур Полилаб» показали, что он может быть рекомендован в качестве уплотнительного и герметизирующего материала в перечисленных выше агрессивных средах, так как по адгезионным и ряду упруго-прочностных свойств предлагаемый материал превосходит коммерческие аналоги.

Показано, что использование вулканизирующей системы *n*-хинондиоксим – диоксид марганца для низкотемпературной вулканизации открывает возможности

для использования материалов на основе БНК и жидкого тиокола для ремонта резинотехнических изделий.

Методология и методы исследования. Методология исследований заключалась в системном подходе к анализу литературных данных, обоснованию и системному проведению экспериментов с использованием современных методов реологических и адгезионных исследований, физико-механических испытаний, испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред. Были использованы наиболее информативные относительно поставленных задач методы дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрического и динамического механического анализов.

На защиту выносятся:

1. Результаты реологических исследований композиций на основе смесей «БНК - жидкий тиокол».
2. Результаты изучения кинетики низкотемпературной вулканизации исследуемых композиций.
3. Результаты оценки влияния состава композиций на их физико-механические характеристики, термостабильность, стойкость к относительной остаточной деформации в среде тосола, бензина и минерального масла, способности к самовосстановлению.
4. Результаты исследований адгезионных характеристик композиций на основе БНК и жидкого тиокола к различным субстратам в зависимости от содержания тиокола, наличия различных дополнительных добавок (канифоль, смолы, углеродные нанотрубки и др.) в условиях применения разных методов оценки адгезионной прочности.

Достоверность результатов.

Достоверность результатов подтверждена использованием традиционных для выбранной области методов исследований, большим объемом экспериментальных данных, привлечением современного оборудования. Полученные данные являются сбалансированными и непротиворечивыми по

отношению к результатам других авторов, опубликованных по тематике выполненной работы.

Апробация работы.

Результаты исследований докладывались и обсуждались на научной школе с международным участием «Новые материалы и технологии переработки полимеров» (Казань, 2012), Юбилейной научной школе-конференции «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Казань, 2013), III конференции «Каучук и Резина – 2013: традиции и новации» (Москва, 2013), XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014), II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, 2024), Национальной научно-технической конференции с международным участием «Перспективные материалы и технологии» («ПМТ-2024») (Москва, 2024), IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024), VII Международной научно-технической конференции «МИНСКИЕ НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ – 2024» (Минск, 2024), XIII Всероссийская конференция «Каучук и резина – 2025 традиции и новации» (Москва, 2025).

Соответствие специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» по п.2 и п.6.

Работа выполнена на кафедре химии и технологии переработки эластомеров, и кафедре технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Публикации. По результатам исследований, изложенных в диссертации, было опубликовано 24 работы, в том числе 15 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК для размещения материалов диссертаций, 1

статья, индексируемая в системе Scopus, а также 8 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалов российских и международных конференций.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, выполнении экспериментов, получении результатов и анализе экспериментальных данных, написании и оформлении публикаций.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, 3-х глав (аналитический обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения и списка использованной литературы из 172 источника. Объем работы составляет 166 страниц, включая 66 рисунков и 33 таблицы.

Благодарность.

Автор благодарит д.т.н., профессора Вольфсона С. И. и к.т.н. Макарова Т. В. за помощь в выборе направления исследований, д.т.н., профессора Стоянова О. В. и к.х.н. Вернигорова К. Б. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Герметизация стала массовой операцией технологии машиностроения наряду с обработкой материалов, формованием деталей, смазыванием узлов трения [28]. Поэтому в настоящее время технический прогресс требует разработки и совершенствования существующих полимерных материалов герметизирующего и уплотнительного назначения [29-39], свойства которых определяют работоспособность узлов и деталей технологического оборудования. В отличие от других видов герметизации, герметизирующие композиции имеют ряд преимуществ: технически простая технологическая операция распределения герметизирующего материала в зонах шва, эластичность благодаря наличию каучуков в рецептуре, адгезия к различным конструкционным материалам. Главным преимуществом герметизирующих материалов являются менее строгие требования к физико-механическим характеристикам [40].

Современные полимерные герметизирующие и уплотнительные материалы должны не только обладать герметичностью, но и такими важными свойствами, как стойкость к агрессивным средам, устойчивость к термическому старению и механическим нагрузкам [40]. Это особенно актуально для композиционных материалов уплотнительного и герметизирующего назначения, которые испытывают экстремальные условия эксплуатации.

При разработке герметизирующих материалов важно учитывать не только технологические и экологические аспекты, а также экономическую целесообразность. Основа полимерных герметизирующих материалов является ключевым элементом, так как именно она определяет специальные свойства и важные характеристики материала. При выборе полимерной основы для герметиков также необходимо учитывать такие параметры, как термостойкость, стойкость к агрессивным средам, а также эластичность и адгезию к различным субстратам [41]. Кроме того, для обеспечения долговечности и надежности герметиков часто применяют модифицирующие добавки и наполнители [42-50]. Основой герметизирующих материалов чаще всего выступают такие материалы,

как полиуретаны, акрилаты, хлоропреновые и бутадиен-нитрильные каучуки благодаря своим специальным свойствам.

Поэтому представлялось актуальным провести аналитический обзор о современных исследованиях в области производства и модернизации композиций герметизирующего и уплотнительного назначения, так как разработка и исследование таких материалов является важной задачей для повышения надежности и безопасности эксплуатации различного оборудования.

1.1. Каучуки для изготовления композиций герметизирующего и уплотнительного назначения

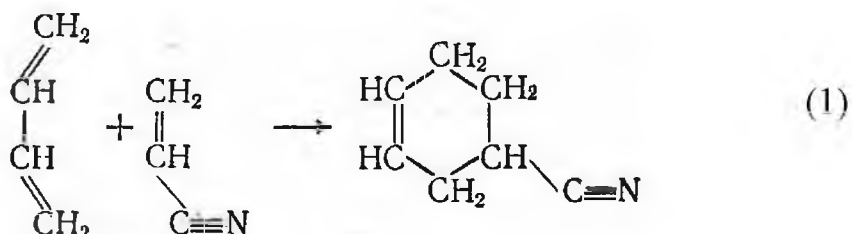
1.1.1. Бутадиен-нитрильные каучуки. Получение, типы, свойства и области применения

Для изготовления маслобензостойких герметизирующих и уплотнительных материалов наиболее широкое применение нашли бутадиен-нитрильные каучуки благодаря повышенной стойкости к набуханию в масле и топливе, устойчивости к термическому старению за счет наличия в них полярных нитрильных групп. Бутадиен-нитрильные каучуки получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена-1,3 и акрилонитрила в водных эмульсиях в присутствии инициаторов свободно радикальных процессов [51]. При изменении соотношения компонентов можно существенно изменять свойства получаемых полимеров.

Нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ получают в промышленности следующими методами: каталитическим присоединением цианистого водорода к ацетилену в паровой или жидкой фазе; из окиси этилена и цианистого водорода через 1,2- этиленциангидрин с последующей дегидратацией; окислением пропилена и аммиака. Последний метод является более экономичным и вытесняет в промышленности два предыдущих.

При радикальной сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом константы сополимеризации равны 0,35 и 0,05 соответственно. При содержании в смеси мономеров 41 мол. % акрилонитрила имеет место азеотропная сополимеризация.

Акрилонитрил может вступать с диенами в реакцию диенового синтеза с образованием циклических нитрилов. Так, при реакции с бутадиеном образуется 4- цианоциклогексен, придающий каучуку неприятный запах (1):



При полимеризации в эмульсии удается в значительной мере предотвратить этот процесс, однако с увеличением содержания акрилонитрила в смеси мономеров вероятность этой побочной реакции возрастает [52].

Бутадиен-нитрильные каучуки в результате нерегулярности структуры относятся к некристаллизующимся полимерам [52].

Бутадиен-нитрильные каучуки отличаются друг от друга:

1. Содержанием CN-групп. В РФ выпускают БНК с низким (17-20 %), высоким (36-40 %) и очень высоким (50 %) с содержанием нитрильных групп. Марки обозначают следующим образом: СКН-18; СКН-26; СКН-40; СКН-50; БНКС-18; БНКС-28; БНКС-40.

2. Температурой полимеризации. БНК, полученные при низкотемпературной полимеризации (+5°C) обозначаются буквой А, остальные при высокотемпературной (+30 °C).

3. Пластичностью и вязкостью.

4. Типом противостарителя (стабилизатора).

5. Типом применяемого эмульгатора. БНК в РФ выпускают с использованием трёх типов эмульгаторов:

- 1) алкилсульфонат натрия и сульфонол;
- 2) парафинат калия (каучуки типа БНКС);
- 3) мыло талловых масел (Нитриласт) [53].

Бутадиен-нитрильный каучук играет важную роль в производстве резинотехнических изделий и занимает второе место по объемам потребления

среди каучуков специального назначения и обладает значительным конкурентным преимуществом [54].

Достаточно много зарубежных [54] и отечественных марок [55] с определенной маркировкой.

В настоящее время бутадиен-нитрильные каучуки производят в четырнадцати странах мира, максимальные производственные мощности находятся в Азии (50%). Далее производственные мощности распределяются следующим образом: Западная Европа (21 %), Северная Америка (14 %), Восточная Европа (8 %), Южная Америка (7 %) [56].

Названия марок бутадиен-нитрильных каучуков зарубежного производства в большинстве случаев не отражают состава и свойств сополимеров. Наиболее распространённые зарубежные марки бутадиен-нитрильных каучуков и страны крупнейших производителей: Chemigum (КНР), Krynac (КНР), Perbunan (Франция), Nipol (Япония), Zeoforte (Япония), Aparen (Индия), Europrene N (Италия), NBR (КНР), Kimho KNB (Южная Корея), Kosyn KNB (Южная Корея), Nantex (Тайвань), Nancar (Южная Корея) [56].

Потенциал развития рынка БНК в России проявляется в наличии широкого спектра марок, повышении качества продукции и выпуске новых экологических марок со специальными характеристиками [57]. В России бутадиен-нитрильные каучуки производятся на предприятиях, принадлежащие ПАО «СИБУР Холдинг». Наиболее широкий ассортимент продукции имеет ОАО «Красноярский завод СК» под торговым названием БНКС. ОАО «Воронежсинтезкаучук» выпускает БНК под торговым названием Нитриласт. Опытный завод Воронежского филиала ФГУП НИИСК выпускает каучуки, отмытые от эмульгатора.

В последнее время в отечественной промышленности вместо бутадиен-нитрильного каучука типа СКН используют тип БНКС. По экологическим причинам произошел переход от сульфонатного эмульгатора (СКН) к парафинатным (БНКС). Основные недостатки сульфонатного эмульгатора — это то, что после полимеризации его отмывают и сбрасывают в воду. Будучи токсичным веществом, он заметно ухудшает экологическое состояние

окружающей среды. Поэтому серийный выпуск данных каучуков прекращен по экологическим причинам [58].

Одним из новых бутадиен-нитрильных каучуков является Нитриласт для повышения качества и решения экологических проблем. Необходимо отметить, что БНК нового поколения (БНКС, Нитриласт) значительно отличаются по свойствам от бутадиен-нитрильного каучука СКН [59]. Нитриласт обладает повышенной динамической выносливостью, морозостойкостью и др. [60].

Преимуществом карбоксилированных БНК являются исключительная износостойкость [61].

Эпоксидированные и пероксидированные БНК получают путем введения в полимер определенных пероксидных групп, эти марки используются для производства высокопрочных «бессернистых» резин без применения дополнительных вулканизирующих систем [62-63].

Бутадиен-акрилонитрил-винилиденхлоридные сополимеры часто выступают конкурентами полихлоропрену [64].

Все типы каучуков имеют высокую жесткость, обусловленную высоким межмолекулярным взаимодействием, что затрудняет их переработку. Однако не это не сильно ограничивает их области применения [65]. Переработка БНК различных марок зависит от их исходной вязкости, а также от содержания нитрильных групп. Для всех жестких каучуков необходима предварительная пластикация, причём наиболее эффективна механическая пластикация на вальцах при температуре 30 – 40 °С [65].

В БНК могут вводиться различные наполнители и пластификаторы [65]. Введении пластификаторов решает проблемы переработки и технологические задачи, но снижает свойства конечных продуктов.

Для вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков используют серные, бессерные тиурамные, перекисные и смоляные вулканизирующие системы. Следует отметить, что бутадиен-нитрильные каучуки уступают бутадиен-стирольным и натуральным по технологическим характеристикам [65].

БНК широко применяют для изготовления маслостойких резиновых технических изделий (РТИ), таких как рукава, конвейерные ленты, различные уплотнители, втулки, прокладки, мягкая тара для горючего и масел, шланги, транспортерные ленты, печатные валы и офсетные пластины, формованные и неформованные детали, которые предназначены для комплектации машин и механизмов, работающих практически во всех отраслях промышленности в агрессивных средах топлив и масел. На основе БНК изготавливают немногочисленные клеевые и герметизирующие композиции, которые имеют хорошую адгезию к металлам [66].

1.2. Композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука герметизирующего назначения [67]

1.2.1. Композиции на основе БНК, содержащие адгезионно-активные добавки

Проблема склеивания металлов становится все более актуальной в последние годы из-за потребности в снижении массы и улучшении производительности в автомобильной и аэрокосмической промышленности. Разработаны термопластичные клеи из технического органосольвентного лигнина, выделенного из биомассы лиственных пород, и акрилонитрилбутадиенового каучука для соединения стальных подложек [68]. БНК марок NBR33, NBR41 и NBR51 с молярным соотношением акрилонитрила 33, 41 и 51 % соответственно смешивали с лигнином для образования двухфазных термопластичных клеев и определяли их адгезионные, вязкоупругие и поверхностные свойства. Содержание лигнина в композициях варьировалось в диапазоне от 40 до 80 % масс. Наибольшая реакционная способность между фазами лигнина и БНК наблюдалась при большем содержании нитрила в каучуке, что приводило к увеличению модуля и жесткости клея. Одновременно, увеличение доли лигнина до 60 % снижало ударную вязкость и жесткость, а также повышало адгезионную прочность до 13 МПа. Измерения поверхностной энергии

показали, что общая поверхностная энергия (сумма полярной и дисперсионной поверхностной энергии) увеличивается с ростом концентрации лигнина, что предполагает решающую роль поверхностной энергии и прочности матрицы в адгезионных характеристиках синтезированных материалов.

Разработана клейкая лента, содержащая адгезив, включающий БНК, смолу, повышающую клейкость, и реактивную смолу [69]. Адгезив включает не менее 104 мас. ч. эпоксидной смолы на 100 мас. ч. каучука и липкогена, а также инициатор и/или отвердитель и/или ускоритель. Материал представляет собой чувствительный к давлению адгезив, где, как минимум, один полимер присутствует в виде непрерывной полимерной фазы в неотвержденном состоянии.

В работе [70] рассматривается разработка клеев холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих хлорированные полимеры и хелаты металлов в качестве усилителей, и механизм упрочнения клеевых соединений при применении таких компонентов. С использованием термодинамического подхода проанализировано влияние природы растворителя на прочность клеевых соединений, показана целесообразность применения этилацетата. Выявлен синергетический эффект на адгезионные свойства клеев и их стабильность при совместном использовании хелата меди и хлорированного натурального каучука в клеях на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Определены оптимальные соотношения в полимерной основе клеев на основе БНК/хлорированный натуральный каучук и концентрации хелата меди, которые повышают прочность сцепления резиновых подложек в 2-2,5 раза по сравнению с клеями на основе БНК.

Представлены результаты исследований влияния технологических параметров (температуры и времени смешивания), содержания пероксида, используемого для химической модификации бутадиен-нитрильного каучука, на его свойства [71]. В результате оптимизированы режимы прививки малеинового ангидрида к бутадиен-нитрильному каучуку в роторном резиносмесителе, а также оценены прочностные и адгезионные свойства неотверждающихся герметиков на

основе модифицированного бутадиен-нитрильного каучука с содержанием связанного акрилонитрила 18 и 28 мас. %.

Представлен способ получения отвержденного клея, чувствительного к давлению, который включает композицию, состоящую из акрилонитрил-бутадиенового каучука, смолы, повышающей клейкость, и латекса акрилонитрил-бутадиенового каучука [72]. Отверждение осуществляется путем воздействия на композицию электронного облучения с ускоряющим напряжением от 1,8 до 2,38 кВ на 1 мкм толщины слоя композиции и с общей дозой облучения от 5 до 50 кГр. Наряду с применением в качестве клея композиция может использоваться в производстве двухсторонних клейких лент и липких лент для склеивания компонентов в мобильных электронных устройствах.

1.2.2. Адгезионные композиции на основе БНК и различных наполнителей

В настоящее время полимеры и композиции на их основе, в том числе и адгезионные материалы, невозможно представить без содержания в их составе наполнителей, которые не только существенно снижают стоимость изделий, но и в ряде случаев приводят к улучшения некоторых свойств [73].

Разработка эффективного покрытия с комплексными антимикробными и антикоррозионными свойствами является актуальной на сегодняшний день задачей. В настоящем исследовании использовалась однореакторная технология для получения нанокompозитного покрытия из карбоксилированного бутадиен-нитрильного каучука, целлюлозных нановолокон и оксида цинка (КБНК/ЦНВ/ZnO), используемого для антикоррозионной защиты поверхностей металлов [73]. Экологичные безопасные наноматериалы ЦНВ/ZnO, полученные с использованием метода *in-situ*, использовались в качестве армирующих наполнителей, в то время как КБНК использовался в качестве полимерной матрицы. Использование нанонаполнителей увеличило плотность сшивки

композитов и, таким образом, значительно улучшило совместимость на границе раздела между матрицей и нанонаполнителями. Кроме того, разработанные композиты продемонстрировали значительное улучшение стойкости к растворителям, антимикробных и антикоррозионных свойств, а также стойкости к истиранию.

Изучены вязкость, липкость по методу «петли», прочность на отрыв и сдвиг клея на основе эпоксидированного натурального каучука (ЭНК 50)/акрилонитрил-бутадиенового каучука и оксида цинка [74]. Концентрация ZnO варьировалась от 10 до 50 мас. ч. на 100 мас. ч. эластомера. В качестве липкогена выбрана кумарон-инденевая смола, добавляемая в количестве 40 мас. ч., растворителем являлся толуол, а субстратом покрытия – полиэтилентерефталат. Результаты показали, что вязкость увеличивалась с ростом концентрации оксида цинка. Липкость петли и прочность на отрыв показали максимальное значение при 20 мас. ч. концентрации оксида цинка, что связано с эффектом различной степени смачиваемости клея на подложке. Однако прочность на сдвиг монотонно увеличивалась с ростом содержания оксида цинка вследствие постоянного увеличения когезионной прочности. Во всех случаях адгезионные свойства клеев возрастали с увеличением толщины покрытия.

С ростом спроса на легкие конструкционные материалы в автомобильной, аэрокосмической и инфраструктурной промышленности интенсивный исследовательский интерес появился к многокомпонентным клеевым соединениям. Коммерческие термореактивные клеи имеют ряд технологических недостатков. Ранняя разработка авторов [68] термопластичного акрилонитрил-бутадиен-лигнинового каучука (БНЛК) решает эту проблему, но клей демонстрирует недостаточную прочность соединения по сравнению со стандартными термореактивными материалами. В настоящем исследовании проведена модификация матрицы БНЛК твердыми наполнителями для повышения ее модуля упругости и прочности [75]. Цель заключалась в том, чтобы изготовить не требующую отверждения термопластичную клеевую систему с простым дозированием и необходимой пластичностью в сочетании с высоким

пределом текучести для улучшения адгезионной прочности при сдвиге клеевого соединения. В качестве наполнителей использовались пирогенный диоксид кремния (ПДК) и эпоксидированные стеклянные сферы (ЭСС). При оптимальной концентрации ПДК (5 мас. %) и ЭСС (30 мас. %) в матрице клея прочность при сдвиге алюминиевого соединения повышалась на 128 % по сравнению с не модифицированными образцами, достигая значения 21 МПа, что составляло 90 % от показателей коммерческого клея на основе эпоксидной смолы.

Приведены результаты исследований влияния наполнителей, таких как мел марок МТД-2, Омиакарб 5КА и каолин, на когезионную и адгезионную прочность, а также на вязкость неотвержденных герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука [76]. Изучено влияние внешних факторов, таких как вода и высокая температура, на адгезионные и прочностные свойства герметиков. Показано, что использование мела МТД-2 в качестве наполнителя позволяет использовать неотвержденные герметики на основе бутадиен-нитрильного каучука в качестве клеевого слоя при ремонте кровельных мембран из поливинилхлорида (ПВХ).

В настоящее время оксиды кремния и других металлов эффективно используются в качестве потенциальных заменителей технического углерода (ТУ) для усиления эластомерных материалов. При этом удастся не только избежать негативных последствий применения ТУ, таких как канцерогенность и «углеродный след», но и придать композитам дополнительно высокие термические, оптические, диэлектрические и антимикробные свойства. Оксид кремния заслуживает в этом контексте особого упоминания наряду с окисями титана и циркония. В работе [77] сообщается об эффективности циркония в улучшении свойств резиновой смеси, состоящей из неполярного натурального каучука (НК) и полярного нитрильного каучука. Включение циркония в резиновую матрицу с помощью подхода *in-situ* обеспечивает заметное усиление композитов, что связано с тонкой дисперсией циркония в эластомерной матрице, эффективным взаимодействием резины с наполнителем и повышенной плотностью сшивки. Анализ при помощи атомно-силовой микроскопии и

дифференциальной сканирующей калориметрии показывает, что in-situ цирконий также способствует улучшению совместимости смесей. Все факторы оказывают заметное влияние на другие свойства композита, а именно: улучшенную термическую стабильность, повышенную огнестойкость и отличную химическую стойкость. Кроме того, диэлектрические свойства улучшаются при включении in-situ циркония и это становится более заметным при поверхностной модификации in-situ циркония органосилоном бис-(3-триэтоксисилилпропил) тетрасульфидом (ТЭСПТ).

Исследование посвящено разработке и характеристике рецептур БНК марки Krynac 3370F с различным содержанием неорганических армирующих наполнителей: технического углерода N330, нанометрического кремнезема Aerosil 200 и микрометрического вулканического туфа [78]. При составлении рецептур содержание различных добавок (активатора реакции, ускорителя; пластификатора, антиоксиданта и вулканизирующих агентов) фиксировалось в оптимальных пропорциях, а содержание армирующего наполнителя варьировалось от 10 до 100 мас. ч. Исследование было направлено, во-первых, на определение соответствующих условий обработки для партий и подготовки испытательных образцов, а во-вторых, на изучение влияния природы и содержания наполнителя на физико-механические свойства резины, а именно, прочность при растяжении, удлинение при разрыве, модуль Юнга, ударную вязкость и твердость по Шору А на основе ASTM D412 и DIN 53505. Работа показала возможность варьирования содержания армирующих наполнителей в резине БНК Krynac 3370F в большом интервале, что позволяло изменять и улучшать ее прочностные свойства в соответствии с требованиями различных областей применений. Исследование также позволило сравнить влияние технического углерода, коллоидного кремнезема и вулканического туфа на условия обработки и физико-механические свойства рецептур резины БНК Krynac 3370F.

В настоящее время резко возросло производство наноматериалов, а именно, нанокompозитов. После открытия углеродных нанотрубок (УНТ) стало понятно,

что они обладают широким диапазоном свойств: уникальными упругими и прочностными свойствами, многофункциональностью, малым весом и жёсткостью [79]. Всё это делает их привлекательными для создания композиционных материалов на их основе. Изучение углеродных нанотрубок и волокон, обладающих чрезвычайно высокой реакционной способностью, для улучшения эксплуатационных свойств композиционных материалов представляет большой интерес. Преимуществом углеродных нанотрубок является то, что они обладают низкой эластичностью и высокой прочностью [80]. В научных работах было показано, что нанотрубки действительно выступают в качестве армирующих наполнителей с полимерными [81], керамическими [82] и металлическими матрицами [83]. Резиновые смеси, армированные нанотрубками широко применяются в шинной промышленности. Экспериментальные результаты показали, что замена технического углерода углеродными нанотрубками повышает сопротивление скольжению и снижает истирание шины [84].

1.2.3. Композиции на основе БНК и полимеров

Для улучшения свойств герметизирующих композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука широко применяются различные полимерные материалы, среди которых особое место занимают термопластичные вулканизаты. В работе [85] показано, что для получения высоких деформационно-прочностных свойств у термопластичного вулканизата (ТПВ) на основе полиамида и бутадиен-нитрильного каучука требуется введение компатибилизатора, повышающего адгезию между полимерами, в качестве которого хорошие результаты показала смесь amino-терминированного бутадиен-нитрильного каучука с малеиновым ангидридом. Отдельно взятые amino-терминированный бутадиен-нитрильный каучук или малеиновый ангидрид не проявляют компатибилизирующей активности. Установлено, что оптимальное соотношение компонентов в компатибилизаторе существенно отличается от эквимолярного в сторону

повышенного содержания малеинового ангидрида, что объясняется очень низкой концентрацией аминогрупп в полиамиде. Продемонстрирована возможность в широких пределах управления твердостью и другими механическими свойствами термопластичного вулканизата путем изменения соотношения полиамид/бутадиен-нитрильный каучук и концентрации пластификатора, в качестве которого использовали диоктилфталат. Это позволяет создать большой ассортимент ТПВ с заданными свойствами. Показана высокая стойкость исследуемого термопластичного вулканизата к маслам и нефтепродуктам как при комнатной, так и при повышенной температуре, а также хорошая стойкость к термическому атмосферному старению, что существенно расширяет область применения термопластичного вулканизата, и делает возможным использование его в подкапотном пространстве автомобилей.

Изобретение относится к высоконасыщенной нитрильной резиновой композиции, которая обладает высокой стойкостью к истиранию и повышенными физическими свойствами, масло- и бензостойкостью, прочностью на растяжение при высокой температуре [86]. Данная разработка заявлена как резина, полученная путем сшивания композиции, содержащей нитрильный каучук с карбоксильной группой (A1), который содержит звенья мономера α , β -этиленненасыщенного нитрила от 15 до 60 мас. % и звенья мономера α , β -этиленненасыщенного моноэфира дикарбоновой кислоты с концентрацией от 2 до 20 мас. % с йодным числом 120 или менее; нитрильный каучук (A2), который содержит звенья мономера α , β -этиленненасыщенного нитрила от 15 до 60 мас. % и звенья мономера α , β -этиленненасыщенного моноэфира дикарбоновой кислоты – не более 0,9 мас. % с йодным числом не более 120; полиамидную смолу (B) и органический пероксидный сшивающий агент (C). Соотношение содержания нитрильного каучука, содержащего карбоксильные группы (A1), и нитрильного каучука (A2) варьируется в диапазоне от 5:95 до 40:60 мас. ч., а предел прочности на разрыв при 100 °C сшитого каучука составляет не менее 13,1 МПа.

В исследовании [87] для улучшения износостойкости композитов арамидного волокна (AB) и нитрильного каучука необработанные АВ и волокна,

покрытые резорцином, формальдегидом и латексом (РФЛ-АВ) вводили в матрицу БНК при различных соотношениях. Исследованы синергетические эффекты и механизм действия этих двух типов АВ на свойства композитов. Покрытие РФЛ способствовало сохранению длины волокон во время процесса их смешивания. Для сравнения, необработанные АВ были более эффективны с точки зрения повышения прочности на разрыв композитов, хотя адгезия между РФЛ-АВ и матрицей БНК была выше. Наибольшая износостойкость наблюдалась при соотношении необработанные АВ/РФЛ-АВ 1:1. Среднее значение удельной скорости износа составило $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{мм})$, что на 30 и 55 % ниже значений, чем у композитов с РФЛ/АВ и необработанным АВ соответственно. Синергетические эффекты влияния этих двух типов волокон на износостойкость композитов основаны на изменении механизма износа. При соотношении 1:1 необработанного АВ и РФЛ-АВ как скорость износа, так и шероховатость были минимальными, и основным механизмом износа в этом случае был адгезионный.

Получены композиты на основе бутадиен-нитрильного каучука, наполненные полиамидными (ПА) микросферами различной концентрации [88]. Для анализа дисперсности ПА-микросфер и их влияния на характеристики отверждения, физико-механические и износостойкие свойства композитов образцы исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа, реометра с подвижной фильерой, универсальной испытательной машины для материалов и высокоскоростной испытательной машины на износ «блок-на-кольце». Результаты показали, что ПА-микросферы могут быть хорошо диспергированы в матрице БНК. Время отверждения резиновой смеси значительно увеличено вследствие поглощения ускорителя наполнителем. Кроме того, испытания на износостойкость показали высокие значения, что свидетельствует о хорошей адгезии между микросферами ПА и матрицей БНК. Микросферы ПА не отделялись от матрицы при скольжении. С увеличением содержания микросфер ПА износостойкость композита на основе БНК изначально значительно улучшалась, а затем оставалась практически неизменной.

В статье [89] изучено влияние двух различных наноструктурированных углеродов на физико-механические и электрические свойства, а также ледофобное поведение при набухании эластомерных композиций. Получены и охарактеризованы композиты из бутадиен-нитрильного каучука, армированные термически восстановленным оксидом графена, многослойными углеродными нанотрубками и их смесью. При определенной концентрации гибридного наполнителя прочностные и электрические испытания показали значительное улучшение свойств композита. Из исследований набухания можно сделать вывод о том, что в нанокompозитах снизилась плотность поперечных связей, что способствовало ослаблению адгезии льда, причем эффект был более очевиден для образцов, полученных с гибридными наполнителями. Учитывая составы композитов, в которых используются коммерчески доступные эластомеры и наполнители, результаты могут быть применимы в автомобильной и авиационной отраслях, где неуклонно растет спрос на многофункциональные каучуки.

1.2.4. Самовосстанавливающиеся эластомеры и материалы с памятью формы на основе БНК

В последние десятилетия одним из перспективных направлений является разработка композиционных материалов, способных к самовосстановлению формы, то есть залечиванию дефектов. Известно, что в эластомерных композитах возможно добиться автономного самовосстановления, то есть заживления без внешнего воздействия [90]. Самовосстанавливающиеся полимеры были разработаны путем образования в каучуке обратимых динамических сшитых цепей, чтобы материал мог автоматически восстанавливать механические повреждения, не требуя какого-либо внешнего участия. Были рассмотрены основные успешные методы самовосстановления в каучуке и лежащие в его основе механизмы, такие как химическая адаптируемая сетка и межмолекулярное взаимодействие [91-93].

В обзорах [94-101] обобщены последние разработки в области самовосстанавливающихся материалов, представлены передовые идеи их изготовления, в которых комбинация ковалентных и нековалентных связей обеспечивает оптимальный баланс между их механическими характеристиками и способностью к самовосстановлению.

В последнее время все большее внимание уделяется исследованию самовосстанавливающихся материалов на основе коммерческих каучуков: натурального, бутадиен-стирольного, хлоропренового, бутадиен-нитрильного каучуков. [102].

Полимеры с памятью формы (SMPS) являются интеллектуальными материалами, которые под действием внешнего воздействия (температура, свет, значение pH, влажность и т. д.) могут восстанавливать форму [103]. Данные материалы обладают рядом потенциальных технических преимуществ, которые превосходят металлические и керамические сплавы с памятью формы. Преимущества данных материалов включают высокую восстанавливаемую деформацию (до 400 %), низкую плотность, простоту обработки и возможность адаптировать температуру восстановления, программируемое и контролируемое поведение восстановления и, что более важно, низкую стоимость [104].

Молекулярная структура БНК и наличие активных функциональных групп позволяют проводить вулканизацию по различным механизмам. Было предложено несколько подходов по формированию эластомерной сетки, состоящей из химической и (или) физической сетки [105].

Бутадиен-нитрильные каучуки — это жесткие материалы, которые требуют предварительной пластикации, иначе их переработка затруднена. Решением этой проблемы может стать модификация БНК полимерной серой. Применение полимерной серы позволяет заменить элементную серу в резиновой смеси при производстве технических изделий, что исключает её миграцию к поверхности смеси.

Обнаружено, что динамический характер ди- и полисульфидных связей, присутствующих в химически сшитых каучуках, отвечает за способность к

заживлению и полное восстановление механических свойств при умеренных температурах при условии, что материал использовался в не полностью отвержденном исходном состоянии. Результаты показывают, что компромисс между механическими характеристиками и способностью к заживлению может быть достигнут за счет подбора серы, плотности сшивки и соотношения дисульфид/полисульфид [106].

Полученные композиты можно эффективно использовать повторно. Этот процесс химической переработки можно повторять много (теоретически бесконечно) раз для получения переработанных композитов с полным сохранением свойств. В целом, уникальная химия, продемонстрированная в исследовании [107], потенциально может обеспечить путь к безотходной экономике сшитых материалов.

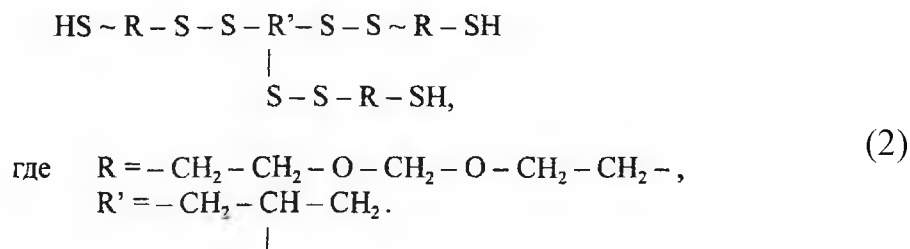
В заключении к этому разделу следует отметить, что использование тиокола может также приводить к реализации способности материала к самозалечиванию дефектов, появляющихся в процессе эксплуатации.

1.3. Полисульфидные олигомеры. Синтез и характеристики полисульфидных олигомеров

Иоржак и Феттес в 1950-51 гг. [108, 109] описали способ синтеза и свойства полисульфидных олигомеров, полученных из 2,2'-дихлордиэтилформала и 1,2,3-трихлорпропана (ТХП). В начале данные полисульфидные олигомеры были представлены как потенциальные пластификаторы высокомолекулярных аналогов, но уже вскоре стали основой отверждающихся герметизирующих материалов.

Полисульфидные олигомеры — это жидкости медообразной консистенции от светлого до темно-янтарного цвета с плотностью 1,27-1,30 г/см³. Они имеют специфический запах, который обусловлен наличием низкомолекулярного полисульфида или стабильных циклических соединений [48]. Большинство

промышленных полисульфидных олигомеров (ПСО) имеют слабо разветвленную структуру и концевые HS- группы (2):



Наличие таких концевых групп, легко окисляющихся в мягких условиях, позволяет использовать эти олигомеры в качестве основы для получения композиционных материалов (тиоколовые герметики, мастики, компаунды). Общепринятым методом синтеза полисульфидных олигомеров является восстановительное расщепление высокомолекулярных полимеров, содержащих значительное число дисульфидных связей [110]. Исследование данного процесса показало, что деструкция дисульфидных связей в зависимости от условий может протекать по ионному механизму. В качестве исходных мономеров для получения полисульфидных олигомеров (ПСО) используются органические ди- и тригалоидопроизводные и полисульфиды натрия различного состава. Также известны и другие способы синтеза полисульфидов, в частности, через «соли Бунте» и путем радикальной полимеризации олефинов и диенов в присутствии серы. Кроме того, возможно получение полисульфидных олигомеров полимеризацией тиранов, регулируемым окислением низкомолекулярных димеркаптанов, а также другими методами, малоизученными применительно к этому виду олигомеров [110].

Апухтиной Н. П. со сотрудниками [111] был разработан промышленный способ получения олигомеров на основе 2,2-дихлордиэтилформала с регулируемым содержанием HS-групп. Методы получения полисульфидных полимеров являются многостадийными и состоят из ряда последовательных операций, необходимость которых зависит от типа получаемого полимера, а также от природы используемых исходных веществ.

Образование полисульфидного полимера происходит в результате поликонденсации на границе раздела фаз при взаимодействии 2,2-дихлордиэтилформала и полисульфида натрия. Для стабилизации дисперсии полимера используют различные диспергаторы, чаще всего гидроокись магния. Кроме того, в процессе реакции могут происходить и побочные процессы, которые приводят к образованию низкомолекулярных продуктов линейного и циклического строения. Например, возможно образование линейных дитиолов или стабильных циклических соединений. Кроме того, могут образоваться соединения, способные полимеризоваться с разрывом цикла [112].

Для получения дисульфидного полимера дисперсию политетрасульфидов подвергают десульфидированию едким натром. После десульфидирования полученную дисперсию тщательно отмывают от избытков полисульфидов натрия и щелочи и обрабатывают сульфгидратом натрия в присутствии сульфита натрия для расщепления полимера по дисульфидным связям с целью получения олигомеров. Водную дисперсию коагулируют кислотой, при этом меркаптидные группы полисульфида переходят в меркаптанные и одновременно разрушается диспергатор на поверхности частиц. ПСО тщательно отмывают и сушат [113].

Высокомолекулярные полисульфиды получали также полимеризацией различных ненасыщенных соединений с серой в растворах или в эмульсии. Но в промышленности данный способ не был реализован [114].

Специфика строения микромолекул полисульфидов состоит в наличии в них большого числа дисульфидных и простых эфирных связей, а также концевых реакционноспособных меркаптанных групп. Увеличение количества звеньев, связанных простой эфирной связью, способствует повышению гибкости макромолекул, что связано с более свободным поступательным и вращательным движениями участков цепи [115].

Одним из факторов, определяющих физико-механические свойства вулканизатов ПСО, является плотность цепей сетки, которая зависит от количества, введенного на стадии синтеза трифункционального мономера. Увеличение вводимого трифункционального мономера вызывает повышение

модуля сжатия и снижает относительное удлинение вулканизатов. Температура стеклования олигомеров зависит от строения углеводородной части и доли полисульфидных фрагментов макромолекул. При увеличении длины углеводородного звена температура стеклования смещается в область более низких температур. Продолжительное хранение полисульфидных олигомеров при низких температурах может привести к изменениям из плотности, что связано с частичной кристаллизацией ПСО [116]. Особенно большую склонность к кристаллизации проявляют дисульфидные олигомеры, полученные на основе пента- и гексаметиленхлоридом, дихлорбутилформалия, дихлорбутилового эфира. Скорость кристаллизации возрастает при течении олигомера или деформировании его вулканизатов. Она зависит также от наличия наполнителя, его типа и количества.

Физико-химические свойства ПСО закономерно связаны с химической структурой. ПСО относятся к гибкоцепным полимерам – величина их эффективного кинетического сегмента (l) заключена в интервале $2000 \div 4000$ в зависимости от природы алифатического радикала и преобладающего типа сульфидных связей в олигомере. Значение l пропорционально размеру серосодержащих фрагментов и обратно пропорционально количеству простых эфирных связей в цепи ПСО. Температура стеклования олигомеров лежит в диапазоне $30 \div 60$ °С. Наибольшую склонность к кристаллизации проявляют олигомеры с относительно жесткими фрагментами в составе молекулярных цепей. Поэтому при необходимости получения слабокристаллизующихся ПСО в ходе их синтеза используется не одно, а несколько дигалогенпроизводных. Термостойкость ПСО и их вулканизатов ниже, чем у карбоцепных полимеров из-за наличия связей $-S-S-$ и $-C-S-C-$. Высокая нуклеофильность атомов кислорода и серы полимерной цепи и протонодонорная способность концевых меркапто-групп создают предпосылки для специфических взаимодействий в полисульфидных олигомерах. Экспериментально найденные значения плотности энергии когезии для ПСО составляют 300 Дж/см^3 , то есть приближаются к уровню соответствующих величин для эластомеров с заметным межмолекулярным

взаимодействием. Этим, в частности, объясняется высокая чувствительность физико-механических свойств вулканизатов ПСО к химическому составу олигомерных цепей. Наиболее низкими температурами стеклования обладают ПСО на основе алифатических углеводородов, а также содержащие значительное количество кислородных мостиков [110]. На практике для синтеза ПСО всегда используют 2,2-дихлордиэтилформаль или его смесь с другими мономерами, например 2,2-дихлордиэтиловым эфиром или 1,2-дихлорэтаном, поскольку полисульфидные олигомеры на основе алкилгалогенидов очень трудно использовать из-за их высокой склонности к кристаллизации. Полисульфидные олигомеры содержат не только линейные макромолекулы, но и разветвленные за счет использования трифункционального мономера 1,2,3-трихлорпропана. Получаемые разветвления статистически распределяются во фракциях олигомеров с различной молекулярной массой [110].

ПСО практически не растворяются в спиртах, углеводородах, частично совместимы с эфирами, кетонами, простыми циклическими эфирами, а ароматические углеводороды, хлор- и нитрозамещенные ароматические и алифатические углеводороды хорошо их растворяют. Композиты на основе ПСО благодаря наличию серы (до 40 %) и насыщенности химических связей в основной цепи обладают масло- и бензостойкостью, стойкостью к озону и широким интервалом температур эксплуатации от -50 до +130 °С [117].

1.3.1. Принципы регулирования структуры и свойств композиций, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем

После открытия А. Берлиным принципа «временной пластификации» [118] реакционноспособные олигомеры стали широко применяться для модификации полимеров [119-122].

В ряде работ проиллюстрированы [123-125] возможности применения

полимеров для «эластифицирования» полимерных сеток, получаемых отверждением реакционноспособных олигомеров. Содержание компонентов и режимы переработки полимер-олигомерных систем производится в основном эмпирически, поэтому разработка физико-химических принципов взаимосвязи структуры и свойств каучук-олигомерных систем является задачей актуальной. В работе С. М. Межиковского [64] была предложена схема связи морфологии композитов, отвержденных в результате химических реакций, с фазовой организацией исходных полимер-олигомерных смесей. Данный подход позволяет сформулировать физико-химические принципы регулирования структуры и свойств каучук-олигомерных вулканизатов.

На рисунке 1 приведена схема формирования морфологии каучук-полимерных композитов. В основе схемы формирования морфологии каучук-полимерных композитов (рис. 1) лежат данные ряда исследований [127-129]. После включения механизма инициирования в реакционноспособной каучук-олигомерной системе начинаются химические превращения, приводящие в конечном итоге к образованию твердых фазовых включений сложного молекулярного строения. В зависимости от фазовой организации исходной смеси возможны четыре сценария [126].

Если отверждается равновесный раствор олигомера в каучуке, то после завершения химических процессов образуется гетерогенный композит, который содержит наноразмерные частицы фазовых включений с распределением по размерам от 1 до 40 нм. Если отверждается равновесный раствор каучука в олигомере, образуется гетерогенный вулканизат, который содержит микроразмерные частицы фазовых включений с распределением от 40 до 100 нм. Если «химически» отверждается исходно равновесная гетерогенная смесь, то конечный композит содержит три сорта фазовых включений (рисунок 1) [126].

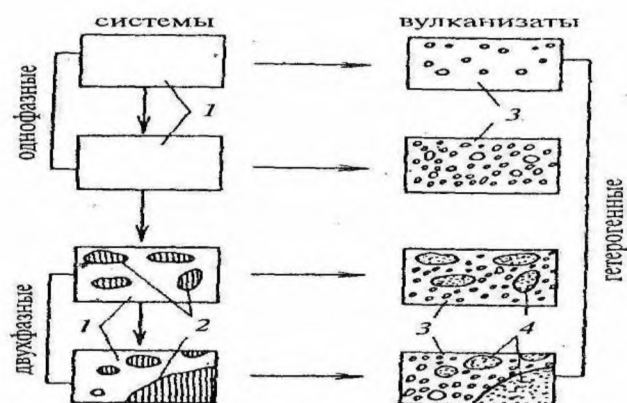


Рисунок 1 – Схема отверждения однофазных и двухфазных систем каучук - олигоэфиракрилат:

1, 2 – растворы олигоэфиракрилата в каучуке (1) и каучука в олигоэфиракрилате (2);

3, 4 – продукты отверждения раствора 1 (3) и 2 (4);

↓ увеличение дозировки олигоэфиракрилата: → – вулканизация.

1.3.2 Применение полисульфидных олигомеров в качестве модифицирующих добавок для каучуков общего назначения и перспективы создания адгезивов на их основе

Полимеры, имеющие в своем составе связанную в полисульфидные блоки серу, могут применяться для химической модификации вследствие возможности гомолитического распада связей S-S. Добавки, содержащие значительное количество химически связанной серы, могут одновременно выступать в роли вулканизирующих агентов и стабилизаторов термоокислительной деструкции. Жидкие полисульфидные полимеры обладают комплексным действием в резиновых смесях на основе диеновых каучуков. Они играют роль мягчителя, диспергатора и вулканизирующего агента, при их использовании получается вулканизат с хорошим комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств [130].

В работе [131] были исследованы три типа серосодержащих полимеров, вводимых в состав каучуков общего назначения и резин на их основе:

- полистирол с дисульфидными связями и содержанием серы до 2,0 мас. ч., синтезированный в эмульсии или в растворе;
- серосодержащий полибутадиен, полученный методом эмульсионной полимеризации, с общим содержанием серы до 10 % мас. ч., а также продукты его взаимодействия с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксидиметиламином (основанием Манниха);
- полимеры, образующиеся при взаимодействии полисульфидных олигомеров с концевыми меркапто- и гидроксильными группами с фенольными основаниями Манниха.

Если продукт химической модификации серосодержащего олигомера имеет концевые группы, например, пространственно затрудненного фенола, то он одновременно может быть антиоксидантом для каучуков [131].

Показано, что вышеописанные соединения при введении их в полимеризат каучука СКИ-3 или резиновую смесь на его основе химически связываются макромолекулами полиизопрена, причем степень прививки составляет 70-80 %. В этом случае образуется неокрашенный устойчивый к окислению каучук, основные показатели которого полностью соответствуют установленным стандартам [132-133].

В работе [134] было показано, что композиции, сочетающие в себе свойства полисульфидных олигомеров и бутилкаучука, превосходят по комплексу свойств известные аналоги. Отверждение ПСО в среде бутилкаучука осуществляется бихроматом натрия. Так как отверждение ПСО осуществляется бихроматом натрия в водном растворе, то в данном случае при отсутствии воды отверждение не происходит. Данная композиция может достаточно долго храниться, не изменяя свойств. После проведения процесса отверждения полисульфидных олигомеров в среде бутилкаучука прочность исследованной композиции возрастает в 1,4 раза относительно контрольного образца.

Данная работа направлена на осуществление попытки использовать тиokol марки НВБ-2 в качестве модификатора для систем БНК-гидрированный БНК с целью улучшения термических и упруго-прочностных свойств [135].

Определенное соотношение компонентов позволяет улучшить физико-механические характеристики резины, а именно прочность при растяжении, относительное удлинение, термостойкость при температуре 150 °С. Введение ингредиентов выше или ниже предельных значений приводит к ухудшению выходных характеристик резин. Но данное исследование не решает технологические проблемы при производстве резинотехнических изделий на основе БНК.

Недостаточная изученность поведения ПСО при формировании полимерных материалов подчеркивает необходимость продолжения исследований в данной области. Актуальность исследования тиоколов определяется их структурными особенностями, а именно – наличием активных сульфгидрильных групп и дисульфидных связей, вероятно, проявляющих комплексное влияние. Также, в олигомерной макромолекуле тиоколов всегда присутствуют как линейные, так и циклические фрагменты [55].

ВЫВОДЫ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ

Анализ многочисленных литературных данных показал, что основным направлением деятельности по улучшению комплекса свойств адгезионных материалов на основе БНК является введение в эластомер различных модифицирующих добавок и наполнителей. Наряду с традиционными акриловыми производными, эпоксидными и фенолоформальдегидными смолами доказана эффективность применения добавок на основе силанов и других веществ различной природы. Кроме того, ряд авторов успешно использовали активные наполнители, которые не только существенно снижали стоимость адгезионных материалов на основе БНК, но и в значительной степени приводили к увеличению адгезионных, физико-механических свойств и теплостойкости. Среди современных разработок в области создания герметизирующих композиций несомненный интерес вызывают композиции на основе БНК с высоко- и низкомолекулярными соединениями, а также наполнителями различной природы.

Из обзора публикаций следует, что результаты исследований композиций на основе смесей БНК и жидких тиоколов в литературе отсутствуют. Это и определяет актуальность данной работы, целью которой является разработка и исследование маслобензостойких композиций уплотнительного и герметизирующего назначения на основе смесей «БНК – жидкий тиокол».

Для достижения поставленной цели необходимо оценить технологические свойства разрабатываемых композиций, исследовать влияние их состава на закономерности вулканизации, упруго-прочностные свойства, термостабильность, способность к самовосстановлению, а также стойкость к агрессивным средам (минеральное масло, бензин, тосол), дать сравнительную характеристику разработанных композиций относительно коммерческих аналогов. Необходимым представляется и исследование закономерностей формирования адгезионных свойств композиций на основе смесей «БНК – жидкий тиокол».

Достижению поставленной цели в рамках сформулированных задач и посвящена настоящая диссертационная работа.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Бутадиен-нитрильные каучуки

В качестве объектов исследования были использованы следующие каучуки: БНКС-40АМН (ТУ 38.30313-2006), БНКС-18АМН (ТУ 38.30313-2006). Все каучуки производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука». Основные физические характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические характеристики БНК с различным содержанием акрилонитрильных звеньев

Показатели	БНКС-40АМН	БНКС-18АМН
Плотность, г/см ³	0,945	0,986
Температура стеклования, °С	-25	-55
Диэлектрическая проницаемость	12	6,4
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$1 \cdot 10^9$	$6,5 \cdot 10^{10}$
Электрическая прочность, кВ/мм	5	18
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,315	0,205

Основные характеристики используемых каучуков приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные свойства БНК (ТУ 38.30313-2006)

Наименование показателя	БНКС-40АМН	БНКС-18АМН
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С)	100-120	80-120
Изменение массы вулканизата в изооктан-толуоле, % не более	20	65
Потери массы при сушке, %, не более	0,8	0,8
Массовая доля связанного нитрила акриловой кислоты, %	40	18

2.1.2. Полисульфидный олигомер марки НВБ-2

Полисульфидный олигомер марки НВБ-2 (ТУ 38.50309-93) – серосодержащий реакционноспособный олигомер с активными концевыми группами, отверждающийся в композициях с различными наполнителями. Вязкая однородная жидкость темного цвета с зеленоватым или коричневатым оттенком без посторонних включений.

Характеристики тиокола марки НВБ-2 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики тиокола марки НВБ-2

Наименование показателя	НВБ-2
Массовая доля примесей, нерастворимых в толуоле, % не более	0,21
Вязкость при 25 °С, Па·с	10
Массовая доля общей серы, %, не более	37,7
Массовая доля воды, %, не более	0,06
Массовая доля SH-групп, %	3,52
Потеря массы, % не более	0,10
Активность, мин	150

2.1.3. Наполнители

В качестве наполнителя использовался технический углерод (ТУ) П-324 и П-803. Основные свойства наполнителей приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные свойства наполнителя

Наименование показателя	Норма для марки П-324 (ГОСТ 7885-86)	Норма для марки П-803 (ГОСТ 7885-86)
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	75	14
Массовая доля потерь при 105 °С, %, не более	0,9	0,5
Абсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г	100±5	93±7
рН водной суспензии	7	7,5

2.1.4. Вулканизирующие системы

В качестве вулканизирующих агентов использовались: хиноловый эфир ЭХ-1, *n*-хинондиоксим, поли-*n*-динитрозобензол; активаторы: оксид цинка, стеариновая кислота, диоксид марганца; ускорители вулканизации: каптакс, дифенилгуанидин (ДФГ) и тиурам Д. Основные свойства компонентов вулканизирующей группы, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Основные свойства компонентов вулканизирующих групп

Наименование	Номер ГОСТа, ТУ	Основные характеристики
1	2	3
Оксид цинка (ZnO)	ГОСТ 202-84	Порошок белого цвета, плотность 5500-5600 кг/м ³ . Массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO не менее 99,7%.
Стеариновая кислота CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	ГОСТ 6484-94	Хлопья светло-желтого цвета, содержание основного вещества более 60%. Плотность 0,84-0,99 г/см ² . Температура плавления 52-75 °С.

Продолжение таблицы 5

1	2	3
Эфир хиноловый ЭХ-1	ТУ 6-09-11-2151-94	Порошок светло-желтого цвета, содержание основного вещества, не менее 86 %
<i>n</i> -хинондиоксим	ТУ 6-02-945-84	Темно коричневый порошок, растворяется в ацетоне, содержание основного вещества, не менее 70%.
Диоксид марганца (MnO ₂)	ТУ 6-09-01-775-90	Мас. доля марганца – не менее 75 %, рН водной вытяжки – 5,5÷7,5.
Поли- <i>n</i> -динитрозобензол	ТУ 6-09-3744-76	Порошок соломенно-желтого цвета, содержание основного вещества, не менее 86 %
Дифенилгуанидин (ДФГ)	ТУ 2491-001-4322003-2006	Порошок от белого до светло-желтого или сиреневатого цвета.
Тиурам Д	ГОСТ 740-76	Порошок белого цвета со слегка сероватым или желтоватым оттенком.

2.1.5. Модификатор

В качестве модификатора использовались одностенные углеродные нанотрубки TUBALL производства OCSiAl (ТУ 2166-201-91735575-2014). Углеродные нанотрубки марки TUBALL содержит 75 % и более одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT).

2.1.6. Пластификаторы

При выборе пластификатора ориентировались на термодинамическую совместимость с полимером. В качестве пластификатора были использованы дибутилфталат (ДФФ) – ди-*n*-бутиловый эфир ортофталевой кислоты C₆H₄(COOC₄H₉)₂ (ГОСТ 8728-88). Характеристики ДБФ приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные характеристики дибутилфталата

Наименование показателя	Дибутилфталат
Плотность при 20°C, г/см ³ , не более	1,194
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,07
Температура вспышки, °C, не ниже	168
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,3

2.1.7. Растворитель

В качестве растворителя использовался диоксан и толуол.

Диоксан (ГОСТ 10455-53) (диэтилендиоксид) – химическое соединение с формулой C₄H₈O₂, циклический простой эфир, бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом; пределы взрываемости в воздухе 1,97-22,5 % (по объёму). Диоксан смешивается с водой, спиртом, эфиром; образует с водой азеотропную смесь.

Толуол (ГОСТ 5789-78) – химическое соединение с формулой C₇H₈; представляет собой бесцветную, прозрачную, легко воспламеняющуюся жидкость с характерным запахом, нерастворим в воде, растворим в ацетоне, смешивается в любых соотношениях с абсолютным спиртом и эфиром.

Свойства использованных в работе растворителей приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Некоторые свойства растворителей

Растворитель	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
Диоксан	88,1	1,033	11,8	101,32
Толуол	92,14	0,867	-95	110,6

2.1.8. Адгезионные добавки

Основные характеристики используемых адгезионных добавок приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики адгезионных добавок

Наименование	Номер ГОСТа, ТУ	Основные характеристики
Смола инден-кумароновая	ГОСТ 9263-66	Инден-кумароновая смола — хрупкий, стекловидный материал, продукт полимеризации инден-кумарона, стирола и других ароматических соединений, содержащихся в сыром бензоле и фенольной фракции каменноугольной смолы.
Канифоль сосновая	ГОСТ 19113-84	Природное органическое соединение, хрупкое стекловидное вещество светло-желтого цвета; получают из живицы сосновой; представляет собой смесь смоляных кислот общей формулы $C_{20}H_{30}O_2$.
Низкомолекулярный полимер (НМП) производства ООО «Фосфорос»	ТУ 2294-023-54861661-2004	Представляет собой комплекс олигомеров изопрена, с повышенным содержанием непредельных связей. НМП содержит: карбоксилатных (3%), гидроксильных (2%) и ангидридных групп (7%).
Высокохлорированный полиэтилен марки «НСРЕМ»	ТУ 2276-653-73887265-2002	Белый порошок с содержанием хлора 67,0-69,0 %.
Нефтеполимерная смола (НПС марки Б)	ТУ 2451-089-05766801-99	Чешуйки неправильной формы от светло-желтого до темно-коричневого цвета; температура размягчения не ниже 85 °С.
Паволан	ТУ 2411-069-54861661-2010	Паволан – продукт сополимеризации альфа-олефинов и малеинового ангидрида. Паволан используется в качестве адгезионных добавок.

2.1.9. Агрессивные среды

В качестве агрессивных сред выступали охлаждающие низкотемпературные жидкости – тосол «Felix 40 стандарт», автомобильный бензин АИ-92 и моторное масло, М-8В, SAE: 20W-20; API: SD/CB.

Охлаждающие низкотемпературные жидкости - тосол «Felix 40 стандарт»
ГОСТ 28084-89. Основные характеристики тосола представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Основные характеристики ОЖ-40

Наименование показателя	Норма жидкости
Внешний вид	Прозрачная однородная окрашенная жидкость без механических примесей
Плотность, г/см ³	1,065
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-40
Коррозионное воздействие на металлы, г/м ² ·сут, не более: медь, латунь, сталь, чугун, алюминий	0,1
Набухание резин, %, не более	5
Водородный показатель (рН)	7,5
Щелочность, см ³ , не менее	10
Устойчивость в жесткой воде	Не определяется

Основные характеристики автомобильного бензина АИ-92 ТУ 38.001165-97 приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Технические характеристики бензина марки АИ-92

Наименование показателя	Норма жидкости
Внешний вид	Чистый прозрачный
Октановый показатель, не менее	92,0
Количество свинца, гр./дм ³	0,011
Содержание смол, мг/100 см ² , не более	5,00
Доля серы в массовом выражении, %, не более	0,050
Удельный вес при 200 °С кг/м ³ , не более	775

В таблице 11 приведены основные характеристики моторного масла, М-8В, SAE: 20W-20; API: SD/CB (ГОСТ 10541-78).

Таблица 11 – Наименование показателей масла М-8В

Наименование показателей масла М-8В	Норма по ГОСТ(ТУ)
Кинематическая вязкость, мм ² , при температуре	
100 °С	7,5-8,5
0 °С	≤1200
-18 °С	Не нормируется
Индекс вязкости, не менее	93
Плотность, кг/м ³ , не более	905
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	207
Температура застывания, °С, не выше	-25
Содержание механических примесей, %, не более:	0,015
Содержания воды	Следы
Коррозионность на пластинках из свинца, г/м ² , не более	10
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	4,2
Зольность сульфатная, %, не более	0,95
Массовая доля активных элементов, %, не менее:	
кальция	0,16
цинка	0,09
фосфора	0,09

2.2. Методика получения композиций

2.2.1. Приготовление композиций

В данном исследовании были использованы наполненные и ненаполненные резиновые смеси на БНК. Наполненные резиновые смеси готовили в лабораторном смесителе-пластикордере «Brabender» (Германия) при температуре 100 °С, со скоростью вращения 60 об/мин. Рецептура резиновых смесей приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Рецептура базовых смесей (на 100 мас. ч. каучука) изготавливаемых на первой стадии

Ингредиенты	Содержание, мас. ч.
БНК марки БНКС-40АМН	100
Технический углерод (ТУ) П-324	45
Оксид цинка (ZnO)	5
Стеариновая кислота	1,5

Сначала вводили каучук, через 1 минуту оксид цинка со стеариновой кислотой, через 1 минуту половину технического углерода П-324, через 2 минуты 30 секунду остальную часть технического углерода. Процесс смешения продолжался 6 минут. По окончании смешения смесь выгружали и листовали на микровальцах.

На второй стадии на холодных вальцах композицию смешивали с пастой на основе тиокола. Пасту готовили путем смешения жидкого тиокола и технического углерода (таблица 13). После введения пасты в композицию, также на микровальцах добавлялся вулканизирующий агент.

Таблица 13 – Состав пасты на основе тиокола

Ингредиенты	Содержание, мас. ч.
Тиокол марки НВБ-2	100
Технический углерод –П-324	30

Предварительными исследованиями установлено [136], что в качестве окислительно-восстановительной системы (ОВС) предпочтительным является применение комбинации *n*-хинондиоксима (*n*ХДО) и диоксида марганца (MnO_2). Соотношение ингредиентов в окислительно-восстановительной системе составляло: 3 мас. ч. *n*-хинондиоксима и 6 мас. ч. диоксида марганца (из расчета на 100 мас. ч. каучука).

2.3. Методы испытаний

2.3.1. Исследование реологических характеристик

Реологические свойства композиций исследовались на вискозиметре расплава полимеров RHEOGRAPH 75. Программное обеспечение позволяет задавать параметры и отслеживать процесс измерения в реальном времени и получать оценку испытания. Реограф предназначен для исследования и контроля реологических свойств. Исследования проводились при следующих параметрах: интервал температур 80-120 °С, скорость деформации – 1-1000 с⁻¹, диаметр капилляра – 2 мм, отношение длины к диаметру капилляра $L/d = 20$ мм.

2.3.2. Изучение реометрических характеристик вулканизации

Исследование реометрических характеристик вулканизации композиций при температуре проводили на вибрационном реометре «Monsanto» Rheometer 100S согласно ГОСТ 12535-84 представляет собой изменение момента на роторе (вязкости) в зависимости от времени вулканизации.

Испытание считается законченным, если значение крутящего момента достигает равновесного значения или начинается его уменьшение.

Из реограмм, полученных на реометре «Monsanto-100 S», определяем показатели, характеризующие технологические и вулканизационные свойства смесей. В качестве основных показателей определяем:

$M_{\min}$ – минимальный крутящий момент, характеризующий минимальную вязкость образца и определяемый по шкале моментов, дН·м;

$M_{\max}$ – максимальный крутящий момент, характеризующий жёсткость вулканизата и определяемый по шкале моментов, дН·м.

Время начала вулканизации t_s , определяемое по шкале времени от начала записи кривой до момента времени, соответствующего изменению $M_{\min}$ на 0,2 дН·м, мин. Оптимальное время вулканизации t_{90} , определяемое по шкале времени от начала записи кривой до момента времени, соответствующего достижению 90 % значения крутящего момента (формула 7):

$$M_{90} = M_{\min} + 0,9\Delta M, \quad (7)$$

где $\Delta M = M_{\max} - M_{\min}$, мин.

Скорость вулканизации, V_c , вычисляемая по формуле 8:

$$V_c = 100 / (t_{90} - t_s), \text{ мин.} \quad (8)$$

Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывали по уравнению (9):

$$k = \frac{1}{60 \cdot \tau_{M90\%}} \cdot \ln \frac{M_{\max} - M_{\min}}{M_{\max} - M_{90\%}} = \frac{2,302}{60 \cdot \tau_{M90\%}}, \quad \text{с}^{-1} \quad (9)$$

$\tau_{M90\%}$ – время достижения оптимума (90 %) вулканизации на кинетической кривой, мин.

Далее строился график зависимости $\lg k/(1/T)$. В случае прямолинейной зависимости принимаем, что зависимость удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, и энергия активации процесса находится, как tg угла наклона зависимости к оси x .

В качестве величины характеризующей реакционную способность композиции выбрана условная температура T_{pc} , определяемая из уравнения Аррениуса, при которой константа скорости вулканизации $k = 1 \cdot 10^{-6}$, с^{-1} [53].

$$T_{pc} = \frac{E_a}{4,575 \cdot (6 + \lg A)} - 273,1, \quad ^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$\lg A = \lg k + E_a (\text{кал}) / 4,575 \cdot T_{pc}, \quad (\text{K}) \quad (11)$$

Энергия активации рассчитывается по формуле (12):

$$E_a = 4,575 \cdot \operatorname{tg} \alpha, \text{ ккал} \quad (12)$$

2.3.3. Изучение кинетики низкотемпературной вулканизации композиций [137]

Для изучения процесса вулканизации в низкотемпературной области скорость вулканизации определяли по увеличению показателя модуля при 100 % удлинении (коррелирующего с плотностью вулканизационной сетки), в зависимости от времени вулканизации. В данном исследовании скорость вулканизации оценивали при 80 °С в течение 6 часов и при 23 °С в течение 35 дней. Эксперимент проводился до выхода условного напряжения на плато, что свидетельствует о завершении процесса вулканизации.

Модуль при 100 % растяжении определяли на разрывной машине РМИ-5 при скорости растяжения 500 мм/мин.

2.3.4. Физико-механические испытания композиции

Условное напряжение при разрыве (σ), относительное удлинение при разрыве (ϵ) (ГОСТ 270-75), определяли при температуре 23 ± 2 °С на разрывной машине РМИ-250 при скорости растяжения 500 мм/мин.

2.3.5. Определение плотности поперечных связей вулканизатов

Плотность химически сшитых цепей вулканизационной сетки резин определяли по данным равновесного набухания вулканизата [138]. В качестве растворителя был выбран диоксан, так чтобы константа Хаггинса (константа

взаимодействия полимер-растворитель) для бутадиен-нитрильного каучука была близка к 0,5. Прямоугольные образцы массой около 0,3 г вырезают из центральной части резиновой пластины и погружают его в растворитель на 7 суток при комнатной температуре до равновесного набухания. Наружную поверхность набухшего образца осушивают фильтровальной бумагой, и образец взвешивают. За результат принимают среднее значение для двух образцов.

На основании экспериментальных данных рассчитываем плотность химически сшитых цепей вулканизационной сетки по уравнению Флори-Ренера (13):

$$v_{\text{хим}} = -\frac{\rho_2}{\mu_2} \cdot \frac{\ln(1-\varphi_1) + \varphi_1 + \chi \cdot \varphi_1^2}{\varphi_1^{1/3} - 2/f \cdot \varphi_1}, \quad \text{моль/см}^3 \quad (13)$$

где ρ_2 – плотность растворителя, г/см³; μ_2 – молекулярная масса растворителя, г/моль; f – функциональность цепей сетки; χ – параметр взаимодействия полимер-растворитель; φ_1 – доля эластомера в набухшем образце; $\varphi_1 = (1 + (m_n - m_o)/m_o \cdot \rho_1 / \rho_2)^{-1}$; ρ_1 – плотность эластомера, г/см³; m_n – масса набухшего образца, г; m_o – масса образца до набухания, г.

2.3.6. Определение твердости резины

Для измерения твердости по Шору А использовали портативный электронный твердомер с игольчатым индентором ТН-200 согласно ГОСТ 263-75.

2.3.7. Определение эластичности резин по отскоку

Эластичность по отскоку определяли на маятниковом упругомере (маятник Шоба) согласно ГОСТ 27110-86.

2.3.8. Адгезионные свойства композиций

2.3.8.1. Метод определение прочности связи с металлом при нормальном отрыве

Сущность метода (ГОСТ 209-75) заключается в измерении силы, необходимой для разрушения связи между поверхностями дюрала, стали и стекла, соединённые между собой в сочетаниях: дюраль-полимер-дюраль, сталь-полимер-сталь, стекло-полимер-стекло.

2.3.8.2. Метод определения прочности при сдвиге

Метод определения прочности при сдвиге заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

2.3.8.3. Метод определения прочности при отслаивании

Метод определения адгезионной прочности при отслаивании проводится по ГОСТ 28966.2-91. Отслаивание проводят под углом 180° . При отслаивании под углом 180° усилие действует параллельно продольной оси плоскости жесткой подложки.

2.3.9. Испытание на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред

Образцы изготавливают в соответствии требованиям ГОСТ 269-66. Сущность метода заключается в том, что образцы в ненапряженном состоянии

подвергались воздействию агрессивных сред при заданной температуре и продолжительности и определяют их стойкость к указанному воздействию по изменению массы.

Изменение массы образца (M) в процентах вычисляют по формуле (14):

$$\Delta M = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100, \% \quad (14)$$

где M_1 – масса набухшего образца, г; M_2 – масса ненабухшего образца, г.

2.3.10. Испытание на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при статической деформации сжатию

Образцы для испытаний должны изготавливаться в соответствии с требованиями ГОСТ 9982-70, метод Б.

Образцы после воздействия жидкой агрессивной среды при 23 ± 2 °С извлекают из струбины, оставляют в свободном состоянии на «отдых» в течение 30 ± 3 мин, после чего замеряют высоту образцов согласно ГОСТ 9.70-74.

Струбины с образцами после старения при повышенных температурах вынимают из термостата, сразу же извлекают из них образцы, помещают их на теплоизолирующую деревянную или асбестовую плиту и оставляют в свободном состоянии «на отдых» при температуре (23 ± 2) °С в течение 30 ± 3 мин. Струбины вынимают из контейнера и опускают для промывания в сосуд с промывной жидкостью, растворяющей среду, не более чем на 30 с.

Образцы промывают бензином или этиловым спиртом, если испытания проводились в средах нефтяного происхождения, или дистиллированной водой, если испытания проводились в кислотах или щелочах. Промытые струбины вытирают фильтровальной бумагой. После чего замеряют высоту образцов.

Относительную остаточную деформацию сжатия (C) в процентах с точностью до 0,01 вычисляют по формуле (15):

$$C = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_s} \cdot 100, \% \quad (15)$$

где h_0 – высота образца до испытаний, мм; h – высота образца после «отдыха», мм; h_s – высота ограничителя, мм.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение относительной остаточной деформации всех испытанных образцов, вычисляемое с точностью до 0,1.

Допускаемое предельное отклонение от среднего значения $\pm 5 \%$.

2.3.11. Совмещенный метод анализа Дифференциально-сканирующая калориметрия – термогравиметрический метод анализа (ДСК-ТГА)

Исследования термической стабильности образцов проводили совмещенным методом термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально сканирующей калориметрией (ДСК) на термоанализаторе SDT Q600 в динамическом режиме со скоростью нагрева $5 \text{ }^\circ\text{C/мин.}$ и скоростью подачи газа (воздушная среда) – 100 мл/мин. в диапазоне температур $23\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.12. Динамический механический анализ (ДМА)

Упруго-релаксационные свойства определяли на приборе для динамического механического анализа DMA 242 C/1/G фирмы Netzsch (Германия) (ГОСТ Р 57739-2017). Образец в форме плоской прямоугольной полоски помещают в прибор для ДМА и подвергают его колебаниям с номинальной частотой 1 Гц и нагреву со скоростью $3 \text{ }^\circ\text{C/мин.}$ В целях сохранения возможности сопоставления результатов для образцов с различной влажностью используют одинаковую частоту нагружения и скорость нагрева. Температуру стеклования T_g ДМА определяют как температуру, при которой наблюдают значительное падение динамического модуля упругости E . В целях сравнения

определяют пиковую температуру графика тангенса угла механических потерь $\text{tg}\alpha$, а также T_g ДМА.

2.3.13. Приготовление композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола, модифицированные углеродными нанотрубками

Для модификации углеродными нанотрубками были использованы наполненные резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40АМН и жидкого тиокола НВБ-2. В качестве наполнителя выступал технический углерод марки П-324 в количестве 45 мас. ч. Резиновые смеси готовили в лабораторном смесителе пластикордер Брабендер PL-2000, температура смешения 100 °С, время смешения 6 мин, скорость вращения роторов 60 об/мин.

Рецептура резиновых смесей приведена в таблице 13.

Таблица 13 – Рецепт базовых смесей (на 100 мас. ч. каучука) изготавливаемых на первой стадии

Ингредиенты	Содержание, мас. ч.
Бутадиен-нитрильный каучук БНКС-40АМН	100
Технический углерод (ТУ) П-324	45
Оксид цинка (ZnO)	5
Стеариновая кислота	1,5

В качестве модификатора использовались углеродные нанотрубки TUBALL производства OCSiAl, которые содержат не менее 75 % углеродных нанотрубок (SWCNT). Углеродные нанотрубки в количестве 0,1 мас. ч. вводили в тиокол на диссольвере DISPERMAT® LC со скоростью вращения ротора 300 об/мин в течение 5 мин., а затем в смесительную камеру диссольвера добавлялся технический углерод П-803 в количестве 30 мас. ч. (таблица 14), общее время смешения 10 мин. [139].

Таблица 14 – Состав модифицированной пасты на основе тиокола

Ингредиенты	Содержание, мас. ч.
Тиокол марки НВБ-2	100
Технический углерод (П-324)	30
Углеродные нанотрубки марки TUBALL	0,1

Далее полученная композиция на основе тиокола вводилась в резиновую смесь на основе БНК марки БНКС-40АМН на холодных вальцах, смешение проводилось в течение 10 минут, далее на вальцах вводились компоненты вулканизирующей системы: *n*-хинондиоксим, диоксид марганца, тиурам Д, дифенилгуанидин, общее время смешения на вальцах 13 минут, температура не более 40 °С.

2.3.14. Определение релаксации напряжений композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола

Измерение релаксации напряжений проводили на ротационном реометре Rheostress 6000 с использованием отвержденных образцов с параллельной геометрией пластин. Размеры образцов составили 2,1×7×7 мм. Начальная нормальная сила 5 Н была использована, чтобы гарантировать хороший контакт между материалом и параллельными пластинами. После уравнивания при заданной температуре в течение 1 минуты прикладывалась деформация 0,1 %, и поведение напряжений изучали в диапазоне температур от 150 до 170 °С. Для анализа релаксации напряжения записывалась зависимость модуля упругости от времени.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Реологические свойства композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола

Поскольку изготовление и переработка резиновых смесей является наиболее энергоемкими процессами резинотехнического производства, снижение времени изготовления резиновых смесей и их вулканизации является важной задачей для предприятий резинотехнической промышленности.

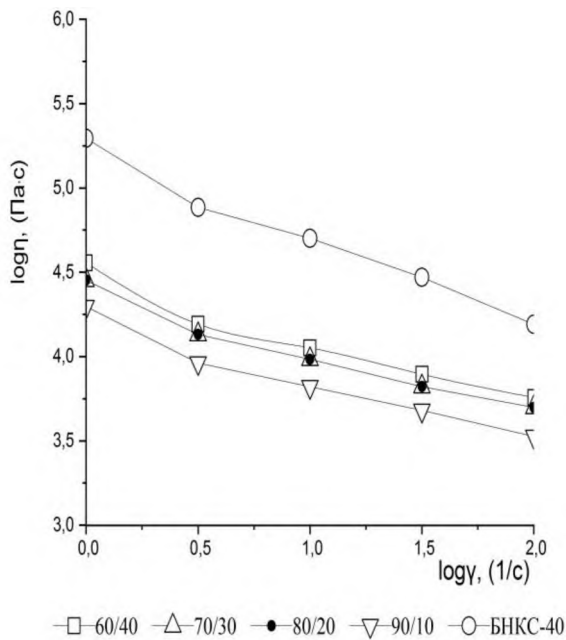
Другим важным аспектом при изготовлении резиновых смесей является снижение их вязкости, улучшение диспергирования ингредиентов.

В настоящее время одним из перспективных способов регулирования технологических свойств резиновых изделий является модификация каучуков олигомерами с целью расширения возможностей их применения.

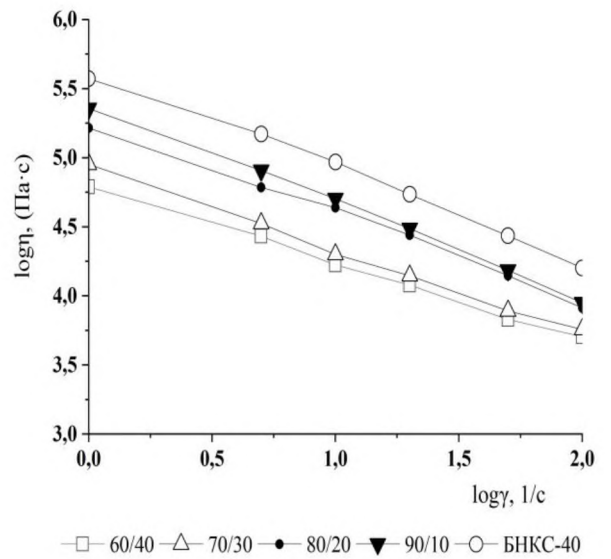
Исследования реологических свойств проводили на вискозиметре расплава полимеров RHEOGRAPH 75 в интервале температур 80 °С, 100 °С, 120 °С, в диапазоне скоростей деформации от 1 до 1000 с⁻¹. температура процесса, диаметр капилляра – 2 мм, отношение длины к диаметру капилляра $L/d = 20$ мм.

На рисунках 2-4 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для ненаполненных и саженаполненных композиций (содержание техуглерода составляло 45 мас. ч.) на основе смесей БНК и тиокола в диапазоне рабочих температур от 80 до 120 °С. Анализ данных показывает, что тиокол как в наполненных, так и ненаполненных системах оказывает «эластифицирующее» действие в композиции. Введение тиокола в ненаполненные композиции приводит к резкому снижению вязкости с увеличением скорости сдвига во всем диапазоне температур 80-100 °С. Следовательно, «эластифицирующее» действие тиокола в ненаполненных композициях на основе БНК проявляется при температурах до 100 °С. При температуре выше 100 °С «эластифицирующий» эффект тиокола проявляется в меньшей степени, поскольку при повышенной

температуре снижается вязкость композиции, что обусловлено уменьшением межмолекулярного взаимодействия.

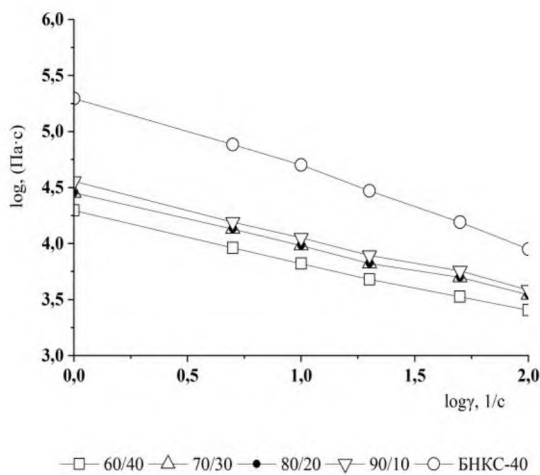


а

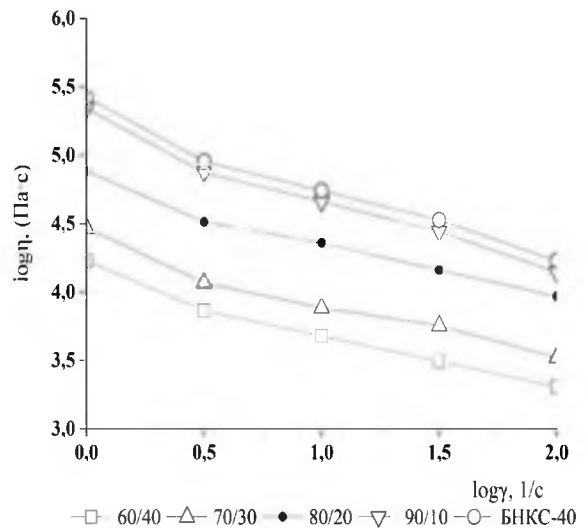


б

Рисунок 2 – Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций на основе смесей БНК и тиокола при температуре 80 °C: а – для ненаполненных композиций; б – для наполненных композиций

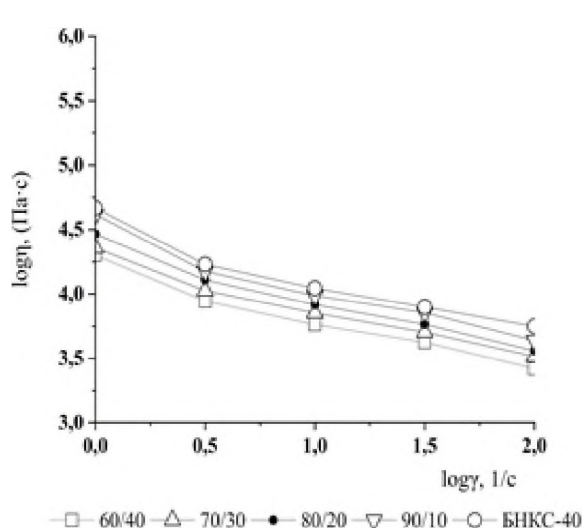


а

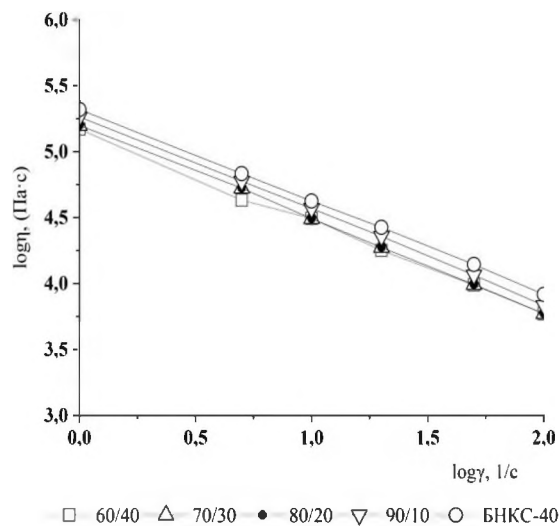


б

Рисунок 3 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиций на основе смесей БНК и тиокола при температуре 100 °C: а – для ненаполненных композиций; б – для наполненных композиций



а



б

Рисунок 4 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиций на основе смесей БНК и тиокола при температуре 120 °С: а – для ненаполненных композиций; б – для наполненных композиций

Наполненные композиции являются сложными объектами для реологического исследования, так как при температурах и скоростях деформирований, соответствующих режимам переработки, эти материалы обладают высокой вязкостью. В наполненных композициях на основе смесей БНК и тиокола отмечено незначительное уменьшение вязкости композиций. Данный факт, возможно, обусловлен влиянием технического углерода в композиции. Как известно, технический углерод является усиливающим наполнителем, введение которого в эластомерные композиции приводит к образованию сажекаучукового геля, поэтому в исследуемых наполненных техническим углеродом композициях «эластифирующий» эффект проявляется в меньшей степени.

Для регулирования вязкостных свойств и удешевления эластомерных композиций широко используются в промышленности пластификаторы. Широкое распространение в промышленности для полярных полимеров нашли такие пластификаторы, как хлорпарафин различных марок, дибутилфталат, бензилбутилфталат, бензилоктилфталат, хлористый дифенил и др. [140].

Поэтому представляло интерес исследовать и сравнить реологические свойства ненаполненных композиций на основе БНК с полярным пластификатором. В данном случае был выбран дибутилфталат (ДБФ), так как нашел широкое применение в резиновой промышленности.

Анализ данных рисунка 5 показал, что введение тиокола в композиции на основе БНК приводит к значительному снижению вязкости по сравнению с ДБФ. Возможно, данный факт обусловлен большей совместимостью тиокола с БНК по сравнению с ДБФ, тем самым выше «эластифицирующий» эффект и ниже вязкость композиции [141].

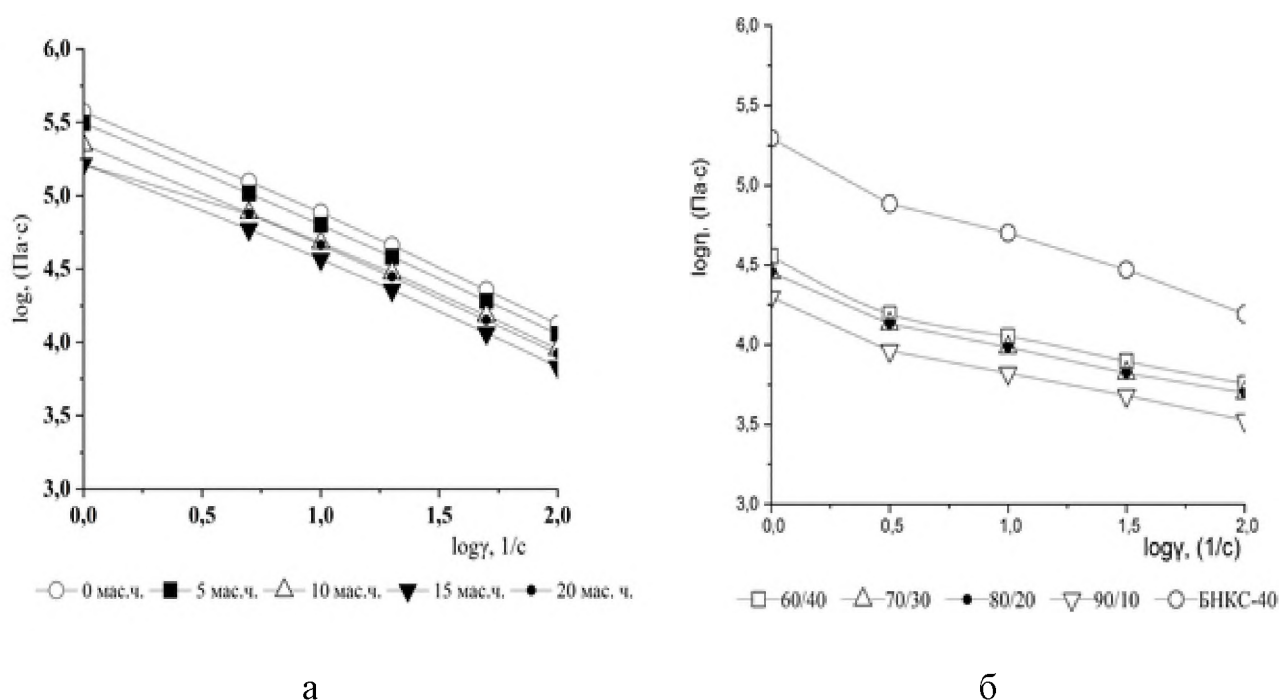


Рисунок 5 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для ненаполненных композиций на основе БНК с различным содержанием ДБФ (а) при температуре 80 °С в сравнении с композициями БНК+ жидкий тиокол (б)

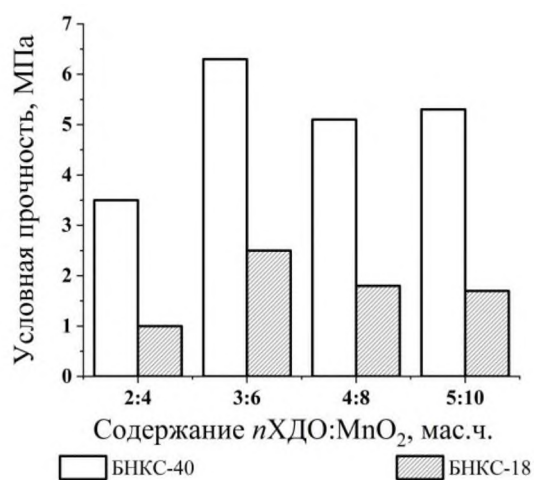
Таким образом, тиокол оказывает более высокое «эластифицирующее» действие на композиции на основе БНК по сравнению с пластификаторами, которые широко используются в промышленности, и наиболее интенсивно выражен данный эффект при более низких температурах (до 120 °С).

3.2. Выбор и определение оптимального содержания вулканизирующего агента низкотемпературной вулканизации

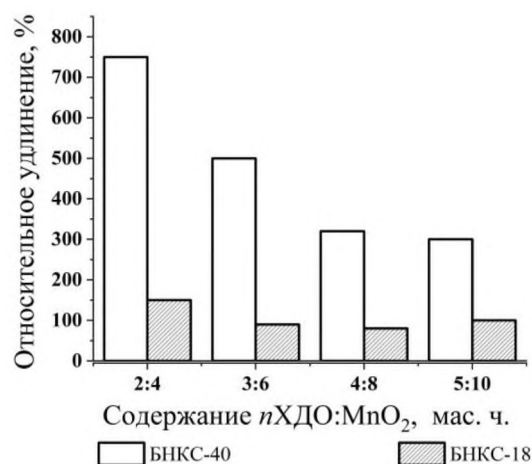
Широкое применение среди динитрозогенерирующих систем низкотемпературной вулканизации находят следующие вулканизирующие агенты: *n*-хинондиоксим в сочетании с диоксидом марганца, *n*-динитрозобензол и хиноловый эфир ЭХ-1. Практическое применение *n*-динитрозобензола затруднено из-за низкой живучести (быстрой вулканизации) композиций и ее содержащих. Введение *n*-динитрозобензола на стадии смешения может привести к риску подвулканизации. Хиноловый эфир – продукт взаимодействия 2,6-ди-трет-бутил-4R-фенолов и *p*-бензохинондиоксима [142]. Хиноловый эфир распадается при повышенных температурах на трибутилфеноксисрадикалы до фенолов, и *n*-динитрозобензола. Поэтому необходимы большие дозировки вулканизирующего агента, так как активным является только *n*-динитрозобензол.

Одним из наиболее эффективных структурирующих агентов является *n*-хинондиоксим и его производные. Сам *n*-хинондиоксим не является вулканизирующим агентом [143]. Поэтому для интенсификации процесса вулканизации при пониженных температурах вместе с *n*-хинондиоксимом применяют окислители. В этом случае вулканизирующим агентом являются продукт окисления *n*-хинондиоксима – *n*-динитрозобензол, сшивающий молекулы каучука. Для перевода *n*-хинондиоксима в активную форму – *n*-динитрозобензол его необходимо окислить. В качестве окислителей выступают оксиды металлов. Поскольку на практике в основном используется диоксид марганца, то дальнейшие исследования проводились в присутствии данного соединения. Оксид марганца, присутствующий в рецептуре, несколько замедляет вулканизацию *n*ХДО. Соотношение *n*-хинондиоксим – окислитель оказывает существенное влияние на скорость вулканизации и физико-механические свойства получаемых композиций. Для оценки эффективности различных динитрозогенерирующих систем вулканизации, а также для определения оптимальных дозировок

вулканизирующих агентов в системе, было исследовано влияние содержания различных динитрозогенерирующих систем вулканизации на упруго-прочностные свойства ненаполненных резин на основе БНКС-18 и БНКС-40, данные представлены на рисунках 6-8.

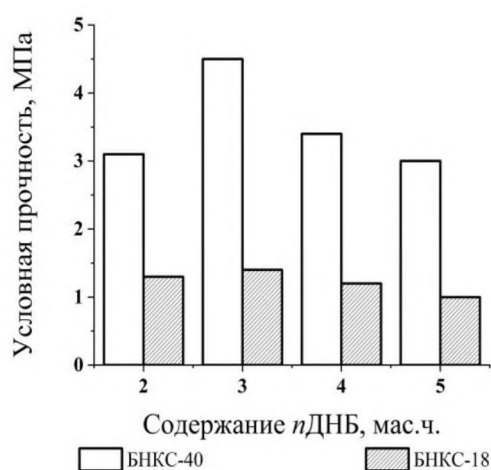


а

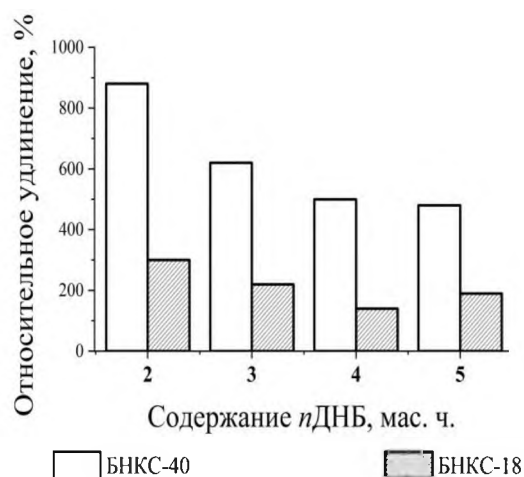


б

Рисунок 6 – Влияние содержания *n*XDO: MnO₂ на условную прочность (а) и относительное удлинение при разрыве (б) ненаполненных композиций на основе БНКС-18 и БНКС-40



а



б

Рисунок 7 – Влияние содержания *n*DNB на условную прочность (а) и относительное удлинение при разрыве (б) ненаполненных композиций на основе БНКС-18 и БНКС-40

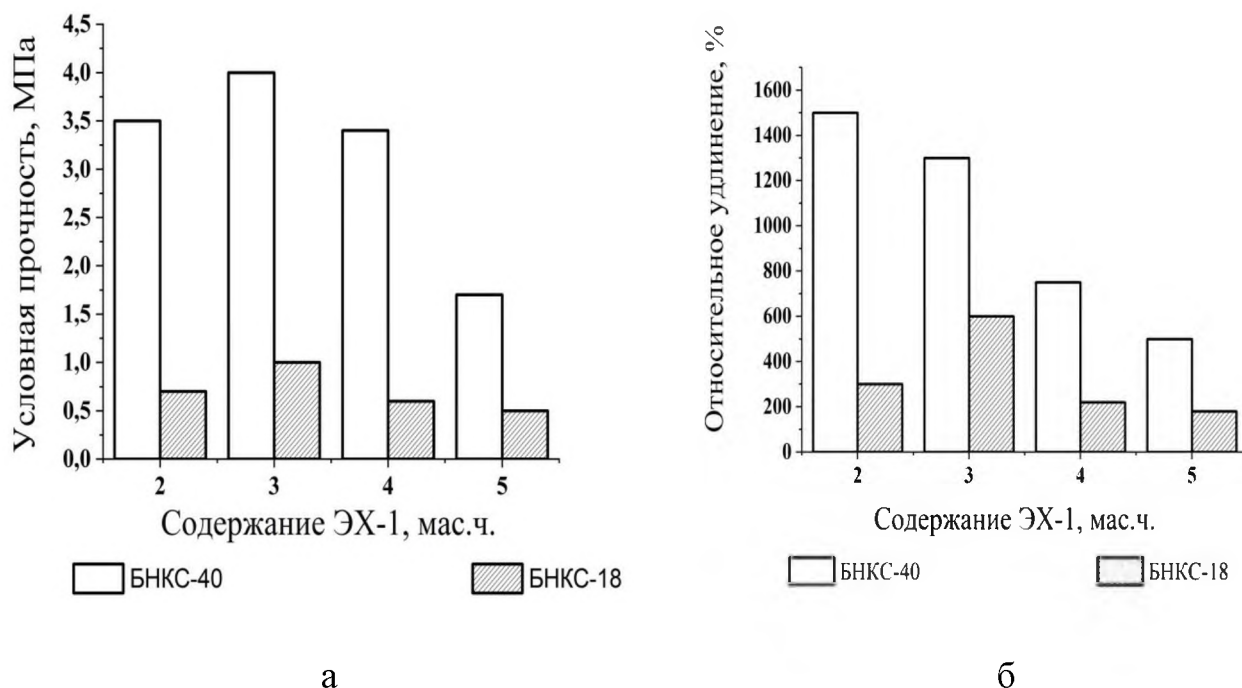


Рисунок 8 – Влияние содержания ЭХ-1 на условную прочность (а) и относительное удлинение при разрыве (б) ненаполненных композиций на основе БНКС-18 и БНКС-40

Представленные на рисунках 6-8 (а) зависимости условной прочности при разрыве от содержания вулканизующих агентов имеют экстремальный характер. Оптимальное значение дозировки для *n*-хинондиоксида/диоксид марганца соответствует 3:6 мас. ч., для *n*-динитрозобензола 3 мас. ч., и для хинолового эфира марки ЭХ-1 5 мас. ч. Повышение дозировки *n*-хинондиоксида/диоксид марганца снижает относительное удлинение, не оказывая влияния на величину прочности вулканизата. Однако наибольшими упруго-прочностными свойствами обладают композиции, вулканизованные системой *n*-хинондиоксид в сочетании с диоксидом марганца, которые по прочностным показателям на 70 % превосходят остальные динитрозогенерирующие системы вулканизации, поэтому в дальнейших исследованиях данная система вулканизации используется в качестве основной.

Было выявлено, что предпочтительно для вулканизации исследуемых композиций подходит система *n*-хинондиоксид/диоксид марганца. Диоксид марганца в этом случае является не только составной частью системы вулканизации для БНК, но и основным вулканизующим агентом для тиокола.

Так как упруго-прочностные свойства композиций на основе БНК марки БНКС-18 ниже в случае всех вышеперечисленных вулканизующих агентов, то дальнейшие исследования проводились на каучуке марки БНКС-40.

3.3. Реометрические характеристики ненаполненных и наполненных композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола [135]

Процесс отверждения представляет собой совокупность химических реакций, последовательность протекания, которых зависит от времени, температуры и других факторов. Знание вулканметрических характеристик процесса отверждения необходимо при дальнейшем изготовлении изделия. Реограммы позволяют получить полную информацию о процессе вулканизации при заданной температуре и определить важные реометрические характеристики.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть вулканметрические параметры композиций на основе смесей БНК марки БНКС-40 и тиокола динитрозогенерирующими (ДНС) системами, такими как, *n*-хинондиоксим (*n*ХДО) в сочетании с окислителем (MnO_2).

Основные вулканметрические показатели резин определяли на вибрационном реометре Monsanto-100S при варьировании температур от 100°C до 150 °C.

Было показано влияние дозировки тиокола, на реометрические параметры вулканизации в ненаполненных и наполненных композициях на основе смесей БНК и тиокола.

На рисунке 9 представлена зависимость показателей t_{50} и t_{90} , представляющих собой время 50% и 90% вулканизации соответственно, от соотношения БНК-тиокол в ненаполненной композиции.

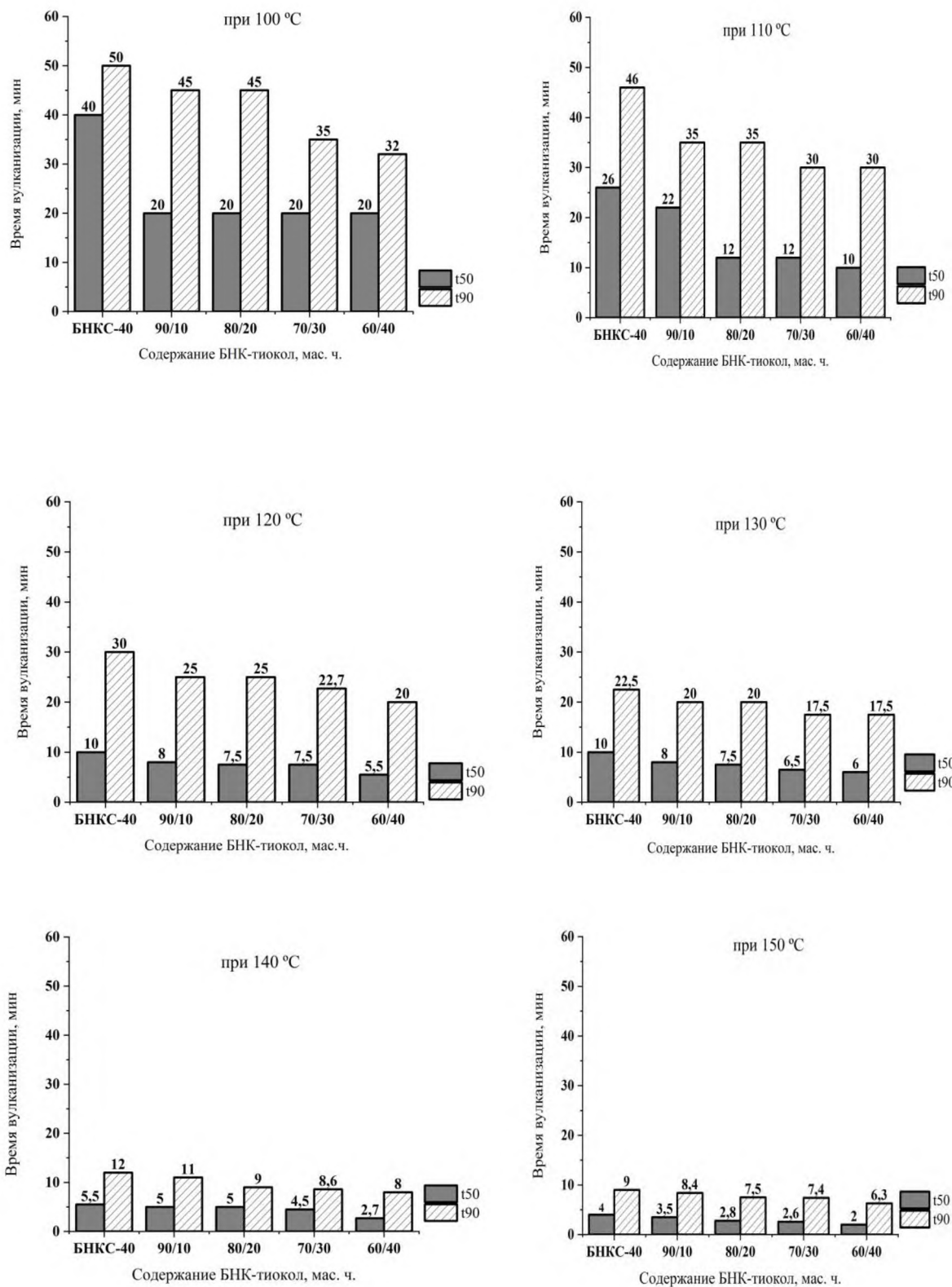


Рисунок 9 – Зависимость показателей t_{50} и t_{90} от соотношения БНК-тиокол в ненаполненных композициях при температуре вулканизации 100÷150 °C

В ходе анализа представленных зависимостей выявлено, что по мере увеличения содержания тиокола в композиции на основе БНК скорость вулканизации увеличивается и при соотношении БНК/тиокол 60/40 t_{50} и t_{90} имеют минимальные значения. Следует отметить, что данная зависимость становится более характерной по мере увеличения температуры испытания выше 120 °С. Дальнейшее увеличение содержания тиокола в композиции представлялось нецелесообразным, поскольку сильно падала вязкость композиции, и материал переходил в текучее состояние.

Процесс вулканизации, практически для всех композиций в исследованном диапазоне температур наиболее быстро протекает в первой стадии. Параметр t_{50} , характеризующий время, соответствующее 50 % степени вулканизации образца, составляет, как правило, 20-40 % от времени оптимума вулканизации. Замедление скорости вулканизации в конечном периоде вероятно обусловлено влиянием диффузионных процессов на интенсивность реакции вследствие гетерогенного характера процесса. Следует отметить, что при увеличении содержания тиокола в композиции и температуры вулканизации скорость вулканизации в конечном периоде процесса возрастает и для смеси БНК/тиокол в соотношении 60/40 параметр t_{50} составляет уже 40-50 %.

На рисунке 10 представлена зависимость показателей t_{50} и t_{90} , от соотношения БНК-тиокол в композициях, наполненных техническим углеродом П-324. Введение технического углерода несущественно влияет на процессы вулканизации композиций, содержащих тиокол незначительно. Но в тоже время меняется сам характер зависимости, и в отличие от ненаполненных образцов при увеличении содержания тиокола в наполненных композициях скорость вулканизации падает.

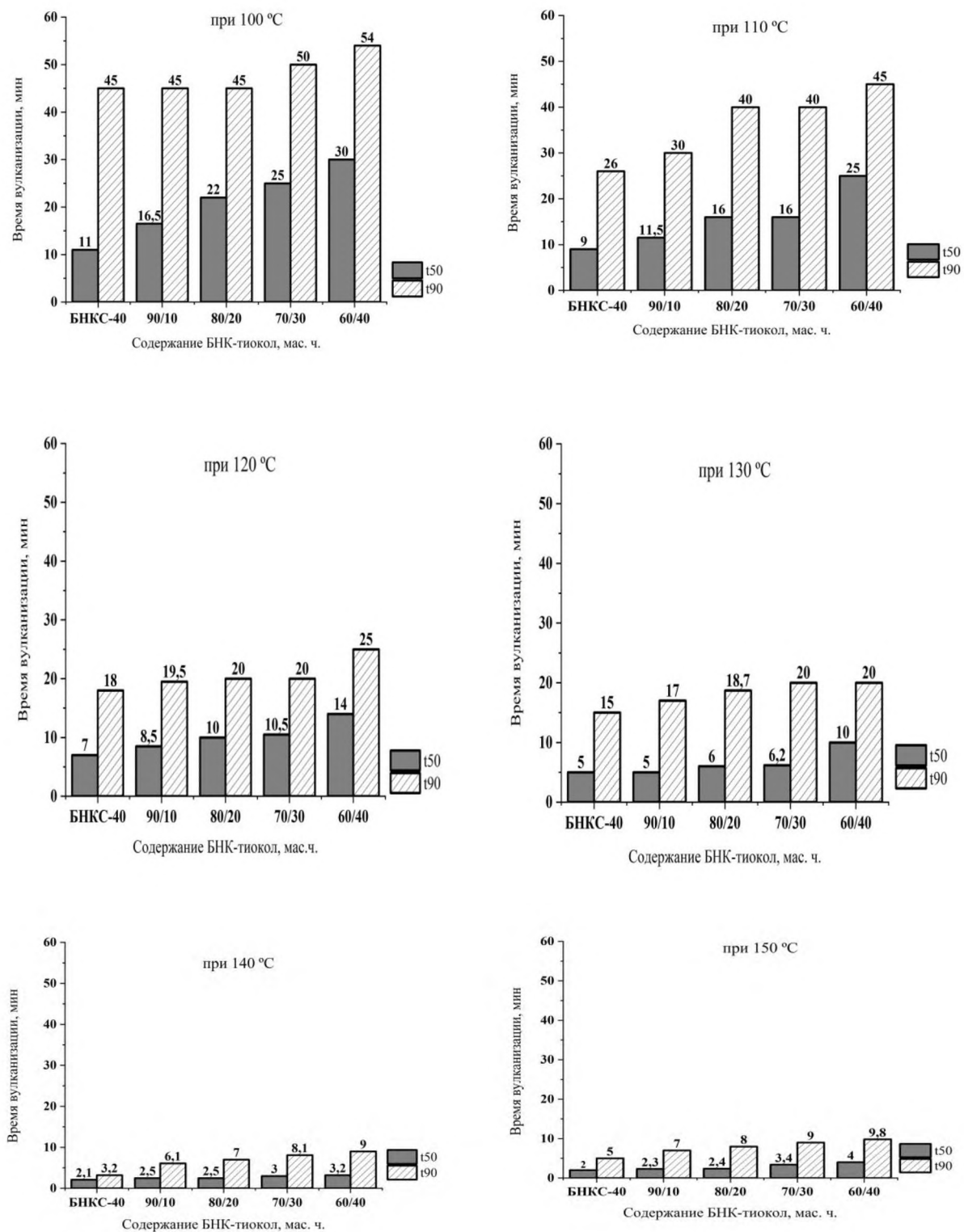


Рисунок 10 – Зависимость показателей t_{50} и t_{90} от соотношения БНК-тиокол в наполненных техническим углеродом П-324 композициях при температуре вулканизации 100÷150 °C

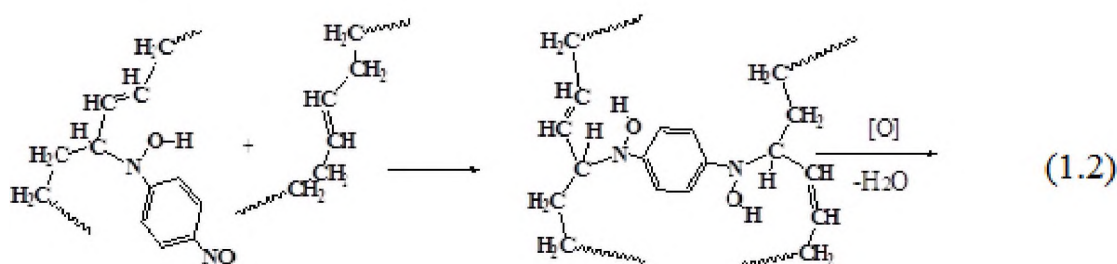
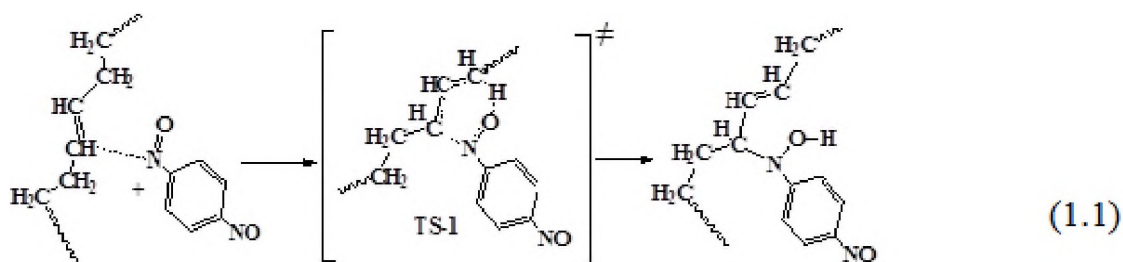
Из рисунка 10 видно, для композиций на основе БНК особенно при температурах вулканизации 100-110 °C, наиболее медленно протекает в

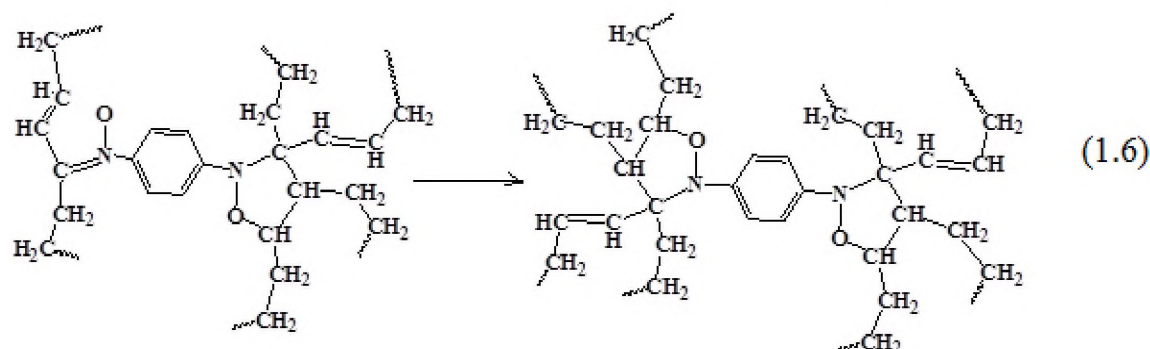
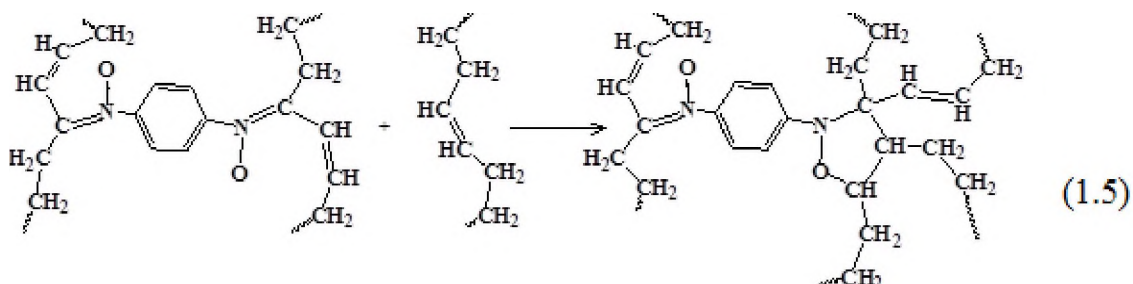
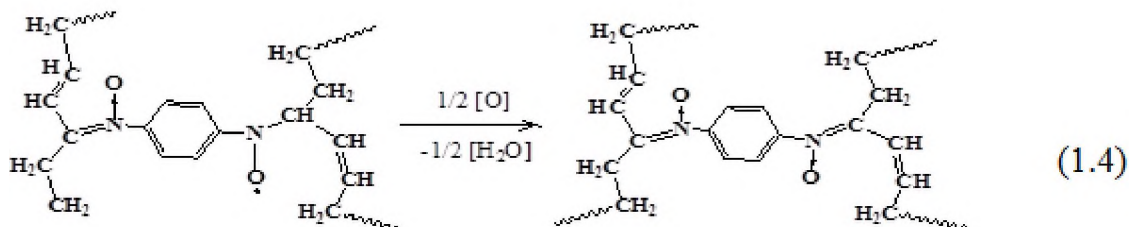
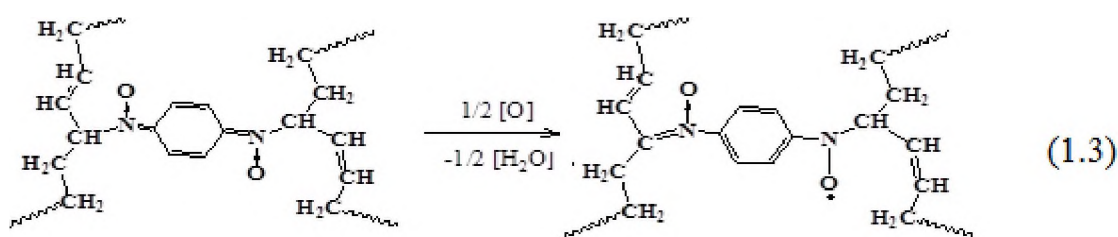
начальной стадии процесса. Параметр t_{50} , составляет, как правило, 50-80 % от времени оптимума вулканизации. Однако при дальнейшем повышении температуры эта разница становится не столь значительной и t_{50} , составляет уже, 30-50 % от времени оптимума вулканизации.

Таким образом, при создании наполненных композиций холодной вулканизации на основе БНК и его смесей с тиоколом негативное влияние наполнителя на скорость вулканизации в области низких температур процесса, вероятно, будет проявляться в меньшей степени.

3.4. Кинетика низкотемпературной вулканизации наполненных композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола [136]

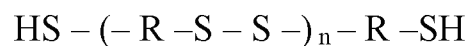
Одним из перспективных направлений и технологический решений в области разработок и исследований композиционных материалов остается «холодная» вулканизация непредельных каучуков системами $n\text{ХДО} + \text{окислитель}$. В работе [144] приведена схема механизма вулканизации непредельных каучуков с использованием С-нитрозных систем:





При окислении производных арилгидроксиламинов происходит образование промежуточных нитроксильных радикалов (1.1-1.4). Далее возможна реакция образования ароматического нитрона – нитроксила (1.5 и 1.6).

Среди непредельных каучуков, используемых для разработки и получения композиционных материалов, эксплуатируемых в среде топлива и масла, наибольшее применение получил бутадиен-нитрильный каучук [66]. Но данный каучук имеет неудовлетворительные технологические характеристики. Поэтому большой интерес представляет введение в композиционные материалы на основе БНК тиоколов – олигомеры, содержащие в главной цепи полисульфидные фрагменты:



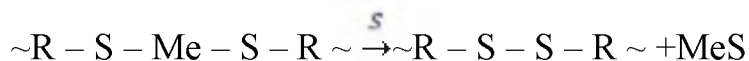
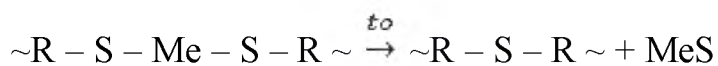
Механизм вулканизации ПСО приведен в работе [145] и описывается следующей схемой:



В начале образуются процесса вулканизации происходит образование меркаптидных связей, которые в дальнейшем окисляются избытком MnO_2 . В дальнейшем процесс вулканизации делится на несколько периодов:



или элиминируется при термической вулканизации или под действием серы:



В настоящее время работы по изучению механизма низкотемпературной вулканизации БНК в присутствии тиоколов полностью отсутствуют, поэтому представляло интерес исследовать влияние тиоколов на кинетику вулканизации композиционных материалов на основе БНК.

Низкотемпературная вулканизация открывает инновационные возможности соединения композиционных материалов в полевых условиях и создания долговечных защитных покрытий [146].

Ранее в работах [136] была исследована кинетика вулканизации на основании данных реограмм, полученных на реометре «Monsanto». Процесс вулканизации на реометре «Monsanto» не позволяет исследовать процесс при температурах ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для изучения процесса в низкотемпературной области скорость вулканизации определяли по увеличению показателя модуля при 100 % удлинении (коррелирующего с плотностью вулканизационной сетки), в зависимости от времени вулканизации. В данном исследовании скорость вулканизации оценивали при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов и при $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 35 дней и зависимости роста показателя модуля при удлинении 100 % в зависимости

от времени вулканизации, для образцов, вулканизированных при температуре 80 °С, представлены на рисунке 11.

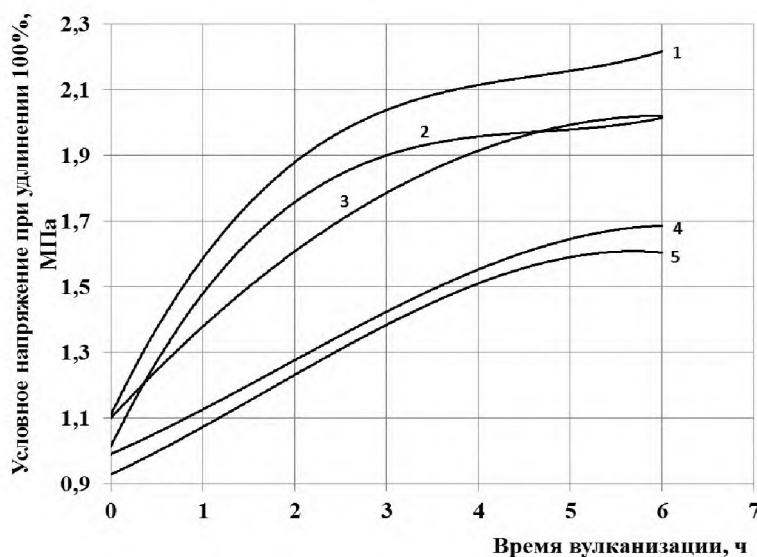


Рисунок 11 – Зависимость условного напряжения при удлинении 100 % от времени вулканизации при температуре 80 °С в течение 6 ч, где **1** – БНК, **2** – БНК/тиокол 90/10, **3** – БНК/тиокол 80/20, **4** – БНК/тиокол 70/30, **5** – БНК/тиокол 60/40

Как видно из рисунка 11, в начальный период процесса вулканизации с ростом содержания тиокола в композиции происходит снижение скорости процесса, однако выход на плато зависимостей для всех образцов происходит в районе 6 часов. Также с увеличением содержания тиокола в композиции наблюдается снижение модуля при 100% удлинении.

Поскольку используемая в работе система вулканизации позволяет проводить процесс отверждения исследуемых композиций в условиях атмосферы, представлялось актуальным оценить кинетику процесса при более низких температурах.

На рисунке 12 представлена зависимость роста условного напряжения при удлинении 100 % от времени вулканизации при температуре 23 °С.

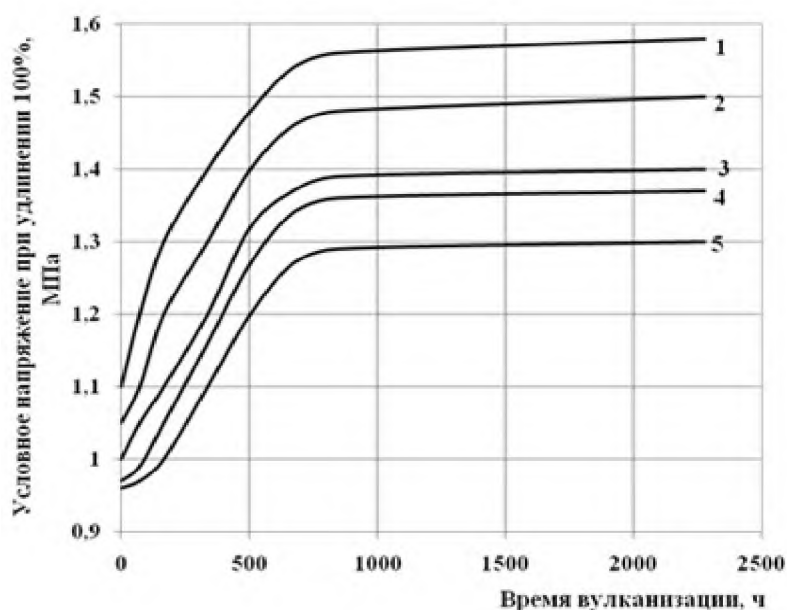


Рисунок 12 – Зависимость условного напряжения при удлинении 100 % от времени вулканизации при температуре 23 °С в течение 35 дней, где **1** – БНК, **2** – БНК/тиокол 90/10, **3** – БНК/тиокол 80/20, **4** – БНК/тиокол 70/30, **5** – БНК/тиокол 60/40

Зависимости, представленные на рисунке 12, по характеру изменения коррелируют с данными рисунке 11, хотя уровень условного напряжения при удлинении 100 % снижается. Для всех образцов характерны близкие скорости вулканизации на начальном этапе и выход на плато происходит после 750 часов испытания.

При исследовании кинетики отверждения при низких температурах (рисунок 13) композиций на основе БНК выявлено, что введение тиокола приводит к замедлению скорости вулканизации данных композиций. Данные зависимости позволяют нам судить не только о процессе вулканизации, но и физических свойствах композиций. Ориентируясь на скорости вулканизации композиций, мы можем сделать вывод, что композиции, отвержденные при температуре 80 °С, должны иметь более высокий уровень упруго-прочностных свойств по сравнению с композициями, отвержденными при комнатной температуре. Данный факт коррелирует с результатами физико-механических исследований данных композиций, представленных на рисунках 11-12.

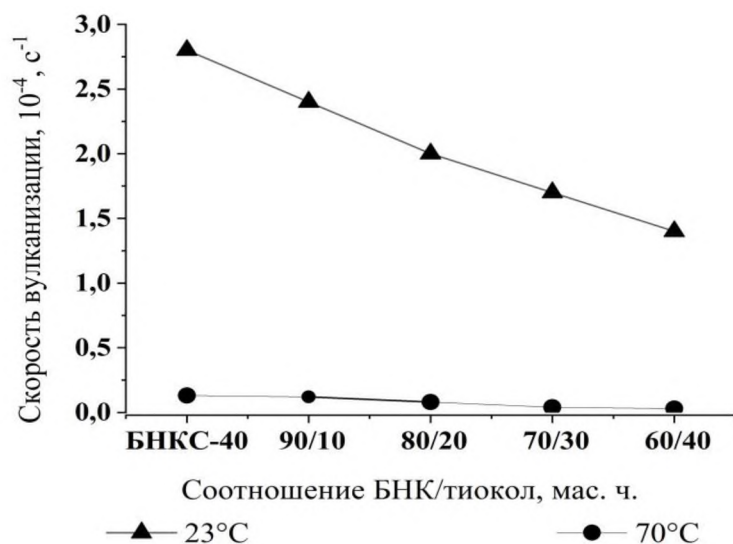


Рисунок 13 – Скорости вулканизации наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола при 23 и 80 °С

Также были исследованы скорости отверждения наполненных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола по вышеприведенным реометрическим данным. Результаты представлены на рисунке 14. Анализ кривых показал, что введение тиокола в данном температурном диапазоне приводит к снижению скорости вулканизации. Наиболее интенсивно данный эффект проявляется при температурах 140 и 150 °С. Следует отметить, что все кривые скоростей вулканизации обладают одинаковым углом наклона, а следовательно, и характером отверждения. Показанные на рисунке 14 результаты кинетики низкотемпературной вулканизации композиций на основе БНК и жидкого тиокола указывают на возможность их использования для ремонтных работ резинотехнических изделий и герметизацию различных соединений в полевых условиях.

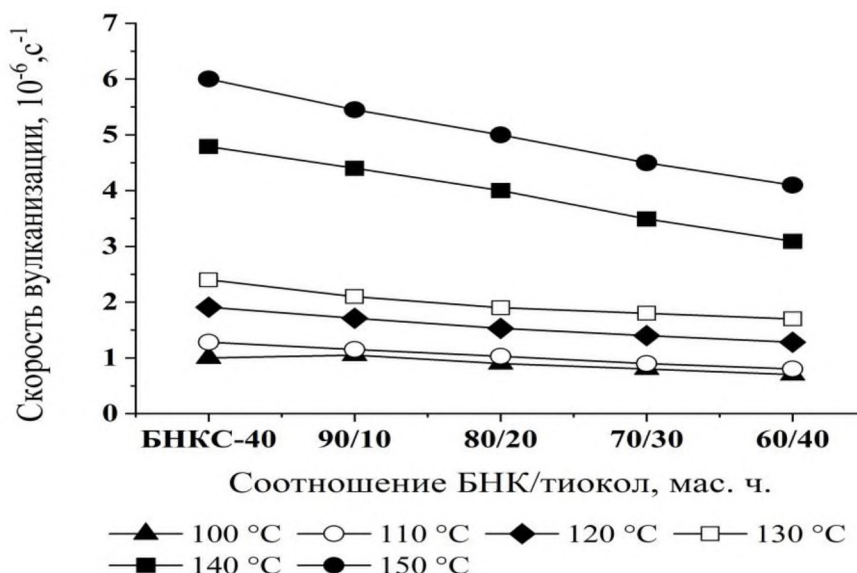


Рисунок 14 – Скорости вулканизации наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола при различных температурах

Полученные кинетические кривые роста вязкости вулканизатов во времени описываются уравнением первого порядка. В качестве величины, характеризующей реакционную способность наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола выбрана температура T_{pc} , определяемая по уравнению 16, при которой константа скорости вулканизации $k=1 \cdot 10^{-6}$, с⁻¹

$$T_{pc} = \frac{E \text{ (Дж)}}{19,142 \cdot (6 + \lg A)} - 273,15, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (16)$$

и энергия активации, определяемая по следующей формуле 17:

$$E = 4,575 \cdot \lg \alpha, \text{ (ккал)} \quad (17)$$

Рассчитанные активационные параметры вулканизации представлены в таблице 15.

Как видно из данных, приведенных в таблице 15, энергия активации E_a уменьшается при снижении содержания тиокола в смеси, увеличивается реакционная способность композиции. Следует отметить, что композиции на основе смесей БНК и тиокола обладают меньшей вулканизирующей активностью по сравнению с композицией на основе БНК.

Таблица 15 – Активационные параметры наполненных смесей на основе БНК и тиокола

Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.	Энергия активация, E_a , ккал	Температура реакционной способности, T_p , °C
БНКС-40	13,2	9
90/10	13,4	15,8
80/20	14,5	16,2
70/30	16,7	20,7
60/40	18,6	27,2

3.5. Физико-механические свойства композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола

Одними из важнейших свойств резин и резиновых смесей являются физико-механические свойства, так как они определяют возможность их работы в заданных условиях, прогнозирования их поведения при эксплуатации. Одним из показателей физико-механических характеристик вулканизатов является твердость. На рисунках 15-16 приведены значения твердости по Шору А в усл. ед. для ненаполненных и наполненных ТУ композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом.

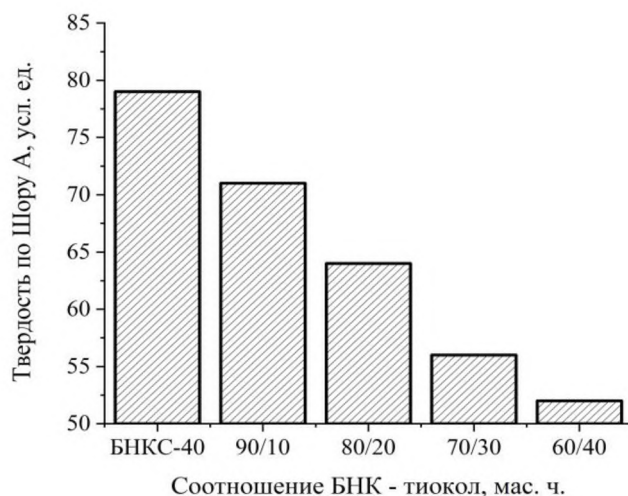


Рисунок 15 – Влияние содержания тиокола на твердость ненаполненных композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом

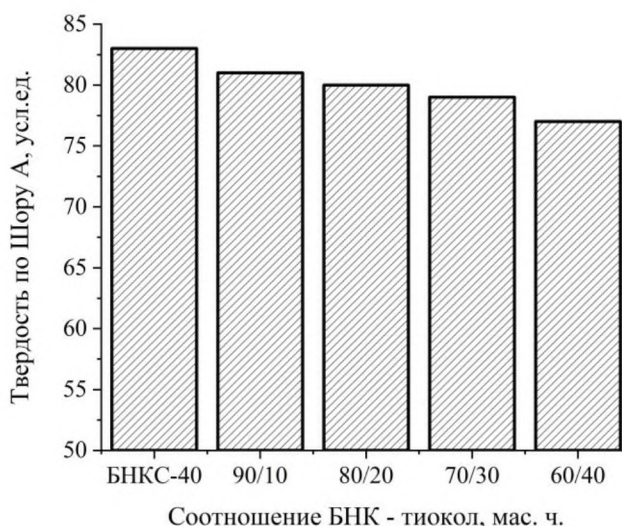


Рисунок 16 – Влияние содержания тиокола на твердость наполненных композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом

При исследовании влияния тиокола на твердость вулканизатов на основе смесей БНК и тиокола выявлено, что введение тиокола приводит к снижению показателя твердости, что является следствием снижения плотности сшивания получаемого материала. При этом для ненаполненных композиций эта зависимость проявляется в большей степени по сравнению с наполненными композициями на основе смесей БНК и тиокола. Как в ненаполненных, так и наполненных композициях уменьшается твердость при введении тиокола более 20 %, что возможно связано с замедлением скорости отверждения композиций диоксидом марганца.

Как было показано ранее, скорость вулканизации композиций на основе смесей БНК с тиоколом существенно зависит от соотношения компонентов в системе. Поэтому представлялось важным количественно оценить упруго-прочностные свойства и параметры вулканизационной сетки исследуемых композиций в зависимости от содержания тиокола в композиции на основе БНК. В представленной работе плотность цепей вулканизационной сетки рассчитывали по данным равновесного набухания образцов в диоксане, по уравнению Флори-Ренера.

В таблицах 16 и 17 представлены упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки ненаполненных композиций на основе БНК и их смесей с тиоколом [147].

Таблица 16 – Упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки ненаполненных композиций на основе БНК и их смесей с тиоколом*

Композиция, соотношение БНК- тиокол, мас. ч.	$V_{\text{хим}}$ моль/см ³ , $\cdot 10^{-5}$	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{\text{отн}}$ %	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{\text{разр}}$, МПа
БНК	2	91	580	0,7	5
90/10	2	90	870	0,6	4
80/20	2	86	700	0,9	3
70/30	2	82	600	0,8	3
60/40	1	75	550	0,7	2

*композиции вулканизованы при температуре 140 °С

Как видно из таблицы 16, введение тиокола в ненаполненные композиции на основе БНК оказывает несущественное влияние на прочностные свойства композиций.

Также при увеличении содержания тиокола в композиции наблюдается снижение плотности вулканизационной сетки, что возможно обусловлено его низкой молекулярной массой и, соответственно, его вкладом в общую вулканизационную сетку.

В промышленности наиболее широкое распространение получили наполненные эластомерные композиции.

Введение наполнителя в эластомерную композицию позволяет снизить экономические затраты при производстве за счет уменьшения массы каучука (и затрат на него), но при этом наблюдается повышение механических эксплуатационных характеристик. Поэтому в рамках данной работы представлялось интересным оценить упруго-прочностные свойства и параметры вулканизационной сетки для наполненных композиций [147].

Таблица 17 – Упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки наполненных ТУ композиций на основе БНК и их смесей с тиоколом*

Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.	$\nu_{\text{хим}},$ моль/см ³ , $\cdot 10^{-5}$	Доля гель фракции, %	$\varepsilon_{\text{отн}}, \%$	$\sigma_{100\%},$ МПа	$\sigma_{\text{разр}},$ МПа
БНК	74	99	180	6	15
90/10	43	97	330	4	13
80/20	38	97	300	4	16
70/30	35	98	340	4	14
60/40	32	87	310	3	13

*композиции вулканизованы при температуре 140 °С

В таблице 17 представлены упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки наполненных композиций на основе БНК и их смесей с жидким тиоколом.

Как видно из таблицы 17 при наполнении исследуемых композиций ТУ П-324 наблюдается существенное улучшение прочностных свойств композиций. Следует отметить, что для наполненных композиций характерны более высокие показатели плотности цепей вулканизационной сетки по сравнению с ненаполненными композициями, наблюдается увеличение модуля при 100% удлинении для наполненных техническим углеродом композиций на основе смеси БНКС-40 и тиокола. Следует отметить, что при увеличении содержания в системе тиокола несколько повышаются эластические свойства композиции, при этом прочностные характеристики снижаются незначительно. Этот факт может быть обусловлен пластифицирующим влиянием тиокола в смеси, который, возможно, в дальнейшем при вулканизации образует сшитую структуру типа сетка в сетке, и тем самым удастся улучшить эластические свойства композиции при несущественном снижении прочностных свойств.

Также были рассмотрены упруго-прочностные свойства композиций на основе БНК и тиокола отвержденные в низкотемпературном диапазоне.

Упруго-прочностные характеристики и показатели вулканизационной сетки образцов вулканизованных при 80 °С в течение 6 часов, представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Упруго-прочностные показатели и характеристики вулканизационной сетки наполненных композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом*.

Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.	$\nu_{\text{хим}}$, моль/см ³ , $\cdot 10^{-5}$	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{\text{разр}}$, МПа
БНК	23,	93	400	2	8
90/10	15	87	650	2	7
80/20	13	85	680	1	5
70/30	15	91	560	2	7
60/40	13	86	600	2	5

*композиции вулканизованы при температуре 80 °С

По данным таблицы 18 видно, что во всех случаях наблюдается существенное снижение плотности цепей вулканизационной сетки и прочностных свойств образцов, по сравнению с композициями вулканизованными при 140 °С в то время, как эластические характеристики возрастают. Данные различия обусловлены изменением условий формования вулканизатов. При высокотемпературной вулканизации (140 °С) резины формовались под давлением в вулканизационной прессе, при 80 °С и 23 °С вулканизация образцов проводилась без давления в термостате.

Поскольку используемая в работе система вулканизации позволяет проводить процесс отверждения исследуемых композиций в условиях атмосферы, представлялось актуальным оценить физико-механические свойства при более низких температурах.

Уровень упруго-прочностных свойств и степени вулканизации образцов низкотемпературной вулканизации при температуре 23 °С, существенно снижается (таблица 19). Следует отметить так же снижение гель фракции

образцов при значительном увеличении относительного удлинения при разрыве образцов, что может свидетельствовать о незавершенности процесса вулканизации. Вероятно, для формирования вулканизатов с более высоким уровнем упруго-прочностных свойств и плотности вулканизационной сетки требуется больший временной период испытания.

Таблица 19 – Упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки наполненных композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом*

Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.	$\nu_{\text{хим}}$, моль/см ³ , ·10 ⁻⁵	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{\text{разр}}$, МПа
БНК	13,	77	820	2	6
90/10	9	67	1100	1	4
80/20	9	62	1050	1	4
70/30	7	66	1100	1	4
60/40	6	62	1150	1	4

* композиции вулканизованы при температуре 23 °С

Очевидно, практическое использование исследуемых композиций предполагает их применение в качестве уплотнительных маслобензостойких материалов, которые способны к вулканизации в условиях атмосферы, причем требуемый уровень упруго-прочностных свойств в этом случае будет достигаться не сразу, а постепенно набираться в процессе эксплуатации.

Введение в состав композиции пластификаторов позволяет улучшить технологические свойства композиций, поскольку заметно повышается текучесть смеси. Однако при этом, как правило, понижаются прочность при растяжении, сопротивление разрыву и адгезия композиции. Пластификаторы, выполняя функцию в основном диспергаторов, способствуют хорошему распределению порошкообразных вулканизующих агентов и равномерно смешиваются с олигомером.

Также пластификаторы позволяют снизить стоимость композиций, уменьшают их вязкость и придают эластичность герметикам. В результате чего у резиновых смесей повышается пластичность, они легче обрабатываются, гладко формуются, снижается теплообразование при переработке, расход энергии и общее время переработки и соответственно увеличивается производительность оборудования. В резинах действие пластификаторов проявляется в повышении эластичности и связанных с ней динамических характеристик резин и в некотором снижении механической прочности.

Представлял интерес сравнить действие пластификатора (ДБФ) с тиоколом на изменение упруго-прочностных свойств композиций. Было исследовано влияние различного содержания ДБФ на свойства композиций на основе БНК. В таблице 20 представлены упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки ненаполненных композиций на основе смесей БНК при варьировании содержания ДБФ.

Анализ упруго-прочностных свойств ненаполненных композиций на основе БНК с различным содержанием ДБФ (таблица 20) показал, что с увеличением содержания ДБФ снижаются прочностные свойства, падает эластичность материала, наблюдается уменьшение плотности сетки. В данном случае введение в композицию на основе БНК ДБФ приводит к снижению физико-механических свойств.

Таблица 20 – Упруго-прочностные свойства основе ненаполненных композиций на основе БНК с различным содержанием ДБФ*

Композиция	$\nu_{\text{хим}},$ моль/см ³ , $\cdot 10^{-5}$	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{\text{отн}},$ %	$\sigma_{100\%},$ МПа	$\sigma_{\text{разр}},$ МПа
БНК	2	89,	580	0,7	5
БНК+5 мас. ч. ДБФ	2	87	550	0,6	3
БНК+10 мас. ч. ДБФ	1	86	520	0,5	2
БНК+15 мас. ч. ДБФ	1	83	500	0,4	2
БНК+20 мас. ч. ДБФ	1	82	450	0,4	2

* композиции вулканизованы при температуре 140 °С

В таблице 21 приведены для сравнения упруго-прочностные свойства ненаполненных композиций на основе БНК с тиоколом и ДБФ при содержании 20 мас. ч.

Таблица 21 – Упруго-прочностные свойства основе ненаполненных композиций на основе БНК с содержанием тиокола и ДБФ 20 мас. ч.

Композиция	$\nu_{\text{хим}},$ моль/см ³ , $\cdot 10^{-4}$	Доля гель фракци и, %	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$\sigma_{100\%},$ МПа	$\sigma_{\text{разр}},$ МПа
БНК+ 20 мас. ч. тиокол	2	86	700	0,9	3
БНК+20 мас. ч. ДБФ	1	82	450	0,4	2

* композиции вулканизованы при температуре 140 °С

Как видно из таблицы 21, упруго-прочностные свойства композиций на основе БНК и тиокола в 2 раза превышают упруго-прочностные свойства композиций с ДБФ.

Для композиций с тиоколом наблюдается увеличение модуля при 100 % удлинении, характерны высокие показатели плотности цепей сетки. Более высокий уровень упруго-прочностных свойств композиций с тиоколом, возможно, обусловлен, тем, что в данном случае тиокол выступает в качестве временного пластификатора и способствует образованию структуры «сетка в сетке».

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами, соответственно являются перспективным компонентом в резиновой смеси.

Введение углеродных нанотрубок приводит к повышению модуля упругости и прочностных свойств. Поэтому представлял интерес исследовать влияние содержания нанотрубок на упруго-прочностные свойства смесей БНК и тиокола.

В таблице 22 представлены упруго-прочностные свойства резин на основе смесей БНК и тиокола при варьировании содержания последнего от 10 до 30 мас. ч. с добавлением нанотрубок 0,1 и 0,8 мас. ч. соответственно.

Таблица 22 – Упруго-прочностные свойства наполненных ТУ резин на основе каучуков БНК и их смесей с тиоколом*[139]

Показатели	Композиция, соотношение БНК/тиокол с различным содержанием углеродных нанотрубок, мас. ч.									
	70/30			80/20			90/10			БНК
	0	0,08	1	0	0,08	1	0	0,08	1	
$\epsilon_{отн}, \%$	340	170	180	300	180	190	330	200	200	180
$\sigma_{100\%}, \text{МПа}$	3	9	10	4	10	11	4	11	12	6
$\sigma_{разр}, \text{МПа}$	13	17	17	14	18	18	15	17	18	16

*композиции вулканизованы при температуре 140 °С

Как видно из таблицы 22, введение нанотрубок в композиции приводит к повышению прочностных свойств резин на 30 %, и модуля при 100 %, более чем в 2 раза, причем наибольший эффект наблюдается при добавлении нанотрубок в дозировке 0,1 мас. ч. Подобный эффект может быть обусловлен развитой удельной поверхностью нанотрубок, обеспечивающей существенный усиливающий эффект при столь незначительных дозировках. Следует отметить, что для резин модифицированные нанотрубками характерны пониженные эластические свойства (на 30 %).

Таким образом, оптимальными упруго-прочностными свойствами обладают наполненные техническим углеродом композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, вулканизованные при температуре 140 °С. Уровень упруго-прочностных свойств и степени вулканизации образцов низкотемпературной вулканизации существенно ниже, что может свидетельствовать о незавершенности процесса вулканизации.

Вероятно, для формирования вулканизатов с более высоким уровнем упруго-прочностных свойств и плотности вулканизационной сетки требуется больший временной период испытания.

Также упруго-прочностные свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука с тиоколом значительно выше по сравнению с пластификаторами, широко используемыми в промышленности.

Также показано, что добавление нанотрубок в состав резин на основе смесей БНК и тиокола позволяет существенно повысить условную прочность при разрыве (на 30 %) и модуль резин более, чем в 2 раза.

3.6. Упруго-релаксационные свойства композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола

Бутадиен-нитрильные эластомеры широко используются в качестве основы уплотнительных элементов для нефтеперерабатывающей и машиностроительной отраслей промышленности.

Работоспособность РТИ в различных условиях эксплуатации определяется механическими и релаксационными свойствами резин.

Поэтому представлял интерес рассмотреть упруго-релаксационные свойства разрабатываемых композиций на основе смесей БНК и тиокола.

Для исследования упруго-релаксационных свойств ненаполненных и наполненных композиций на основе смесей БНК применяли динамический механический анализ (ДМА). С помощью данного метода термического анализа определяли модуль потерь (E'') и модуль упругости (E'), а также тангенс угла механических потерь ($\tan\delta$) композиций.

Результаты представлены на рисунках 17 и 18.

На кривых температурной зависимости тангенса угла механических потерь от содержания тиокола в случае ненаполненных и наполненных композиций на основе смеси БНК имеются различия (рисунки 17 и 18).

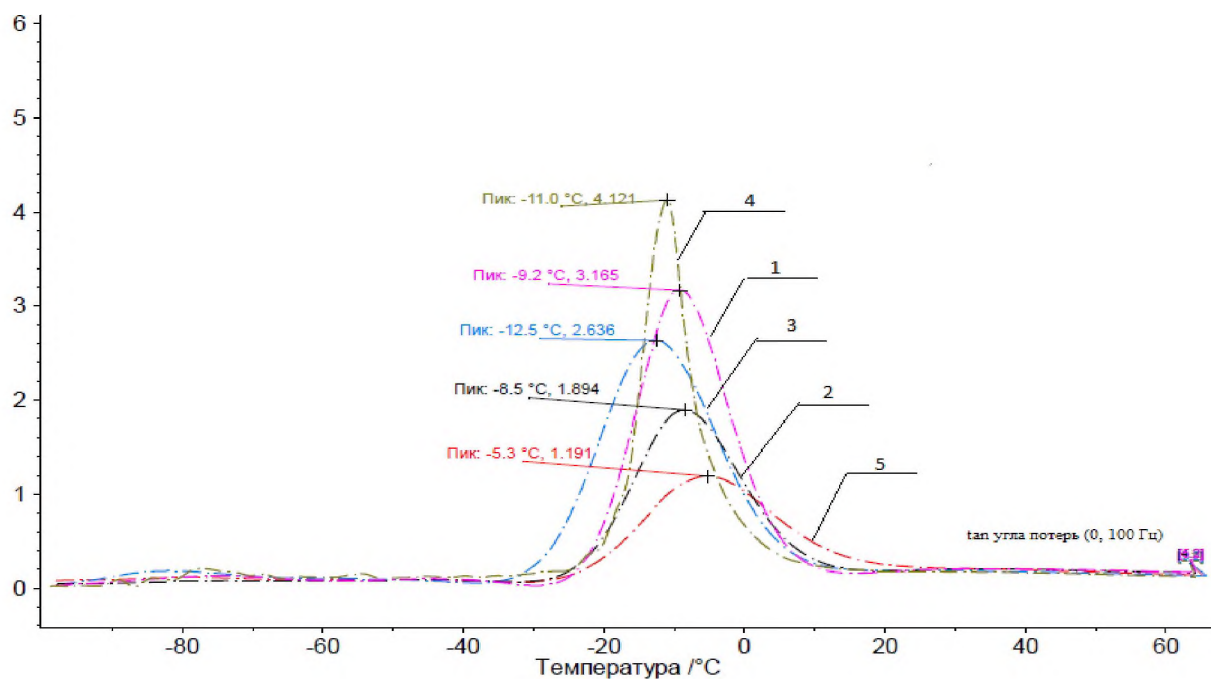


Рисунок 17 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от содержания тиокола для ненаполненных композиций на основе БНК, где 1 – БНК; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40.

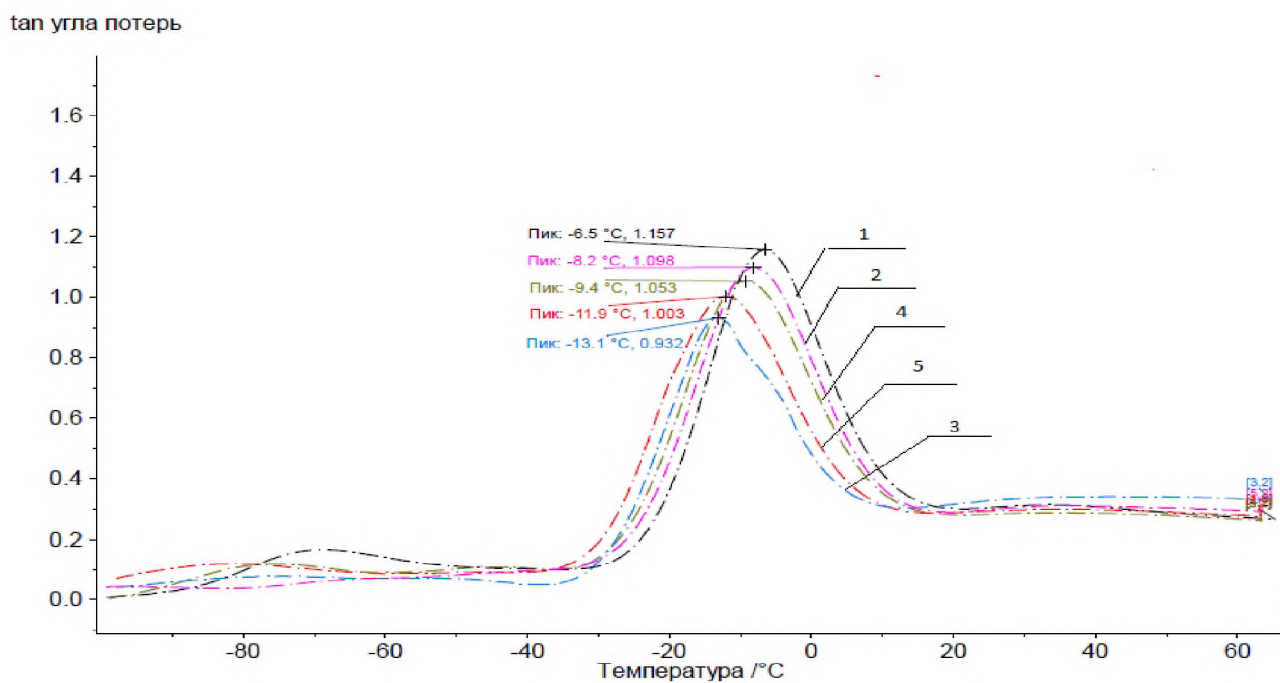


Рисунок 18 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от содержания тиокола для наполненных композиций на смеси БНК, где 1 – БНК; 2 – 90/10; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40

Из данных рисунка 17 видно, что пик тангенса угла механических потерь ненаполненных композиции на основе смесей БНК и тиокола при соотношении 70-30 и 80-20, характеризующий температуру стеклования смещен относительно пика контрольного образца в сторону более низких температур, что обусловлено более высокой подвижностью системы в области низких температур. В случае наполненных композиций (рисунок 18) увеличение содержание тиокола в смеси смещает тангенс угла механических потерь в сторону более низких температур, в отличие от ненаполненных композиций, где данный эффект проявляется лишь при определенных соотношениях каучук-тиокол.

Введение наполнителя уменьшает величину максимума тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ композиций, тогда как сам пик $\text{tg}\delta$ при этом становится более размытым, что связано с большей величиной потерь наполненных эластомеров в сравнении с ненаполненными.

Что касается пластифицирующего действия тиокола по отношению к БНК, то оно незначительно: судя по результатам динамического механического анализа (ДМА), температура стеклования БНК в двухфазной смеси «БНК – тиокол» снижается незначительно, максимально на 3 °С для ненаполненных композиций при содержании тиокола 20 мас. ч. (таблица 23).

Таблица 23 – Данные ДМА для ненаполненных композиций на основе БНК с различным содержанием тиокола [140]

Композиция, соотношение БНК-тиокол, мас. ч.	T_g , °С
БНКС-40	-9
90-10	-8
80-20	-12
70-30	-11
60-40	-5

В случае наполненных систем температура стеклования снижается максимально также при содержании тиокола 20 мас. ч. примерно на 7 °С (таблица 24), что свидетельствует о слабом пластифицирующем эффекте тиокола. В

данном случае как в ненаполненных, так наполненных системах на основе БНК тиокол выступает в роли «эластификатора» и мягчителя.

Таблица 24 – Данные ДМА для наполненных композиций на основе БНК с различным содержанием тиокола

Композиция, соотношение БНК-тиокол, мас. ч.	T _g , °C
БНКС-40	-6
90-10	-8
80-20	-13
70-30	-9
60-40	-11

Влияние тиокола на эластичность по отскоку ненаполненных и наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола представлены на рисунках 19 и 20.

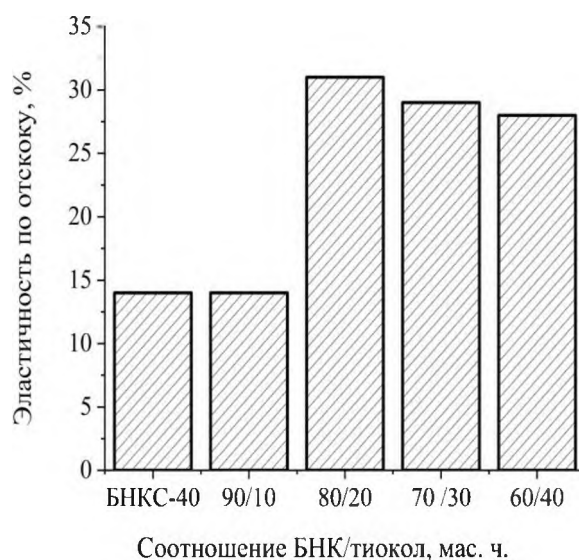


Рисунок 19 – Влияние содержания тиокола на эластичность ненаполненных композиций на основе БНК и его смесей с тиоколом

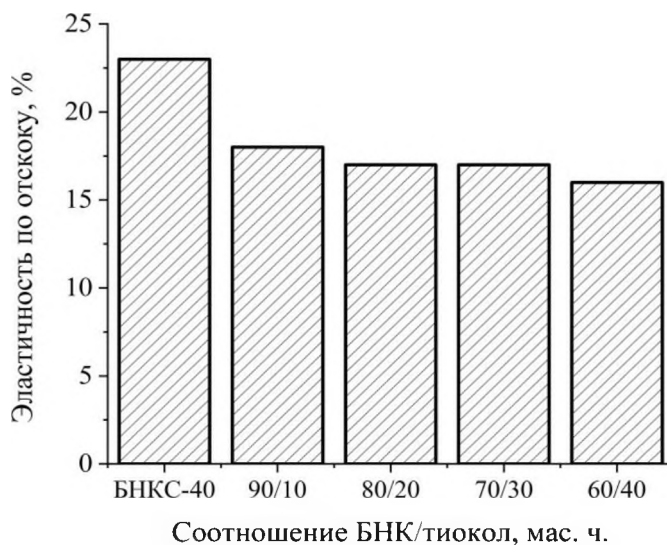


Рисунок 20 – Влияние содержания тиокола на эластичность наполненных композиций на основе каучука БНК и его смесей с тиоколом

Анализ данных показал, что увеличение содержания тиокола от 20 мас. ч. в ненаполненных композициях приводит к значительному увеличению эластичности материала и в большей степени это характерно для композиций с содержанием тиокола 20-30 %.

Дальнейшее увеличение тиокола в системе приводит к снижению показателей эластичности, связанное с уменьшением степени сшивки материала. Для наполненных композиций наблюдается обратная зависимость. Данный факт может быть обусловлен наличием технического углерода (усиливающий наполнитель) в композиции.

Усиливающий эффект от применения ТУ можно объяснить имеющейся развитой поверхностью и хорошей диспергируемостью. В результате чего эластические свойства понижаются. Введение тиокола в систему приводит к незначительному снижению эластичности.

В данной системе тиокол оказывает пластифицирующее действие, но в тоже время не снижает степень сшивания материала.

3.7. Исследование термостабильности композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и тиокола

Полимерные материалы эксплуатируются и перерабатываются в широком диапазоне температур. При изменении температуры полимеров в них могут происходить различные физические и химические переходы и превращения. Эти процессы сопровождаются тепловыми эффектами, а при прохождении химических реакций и некоторых физических процессов изменением массы образцов, что позволяет применять для исследования ряда свойств полимеров термический анализ.

Термическая стабильность наполненных теуглеродом композиций на основе смесей БНК и тиокола была исследована совмещенным методом ДСК-ТГА на термоанализаторе SDT Q600.

Кривые ТГА для наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола представлены на рисунке 21.

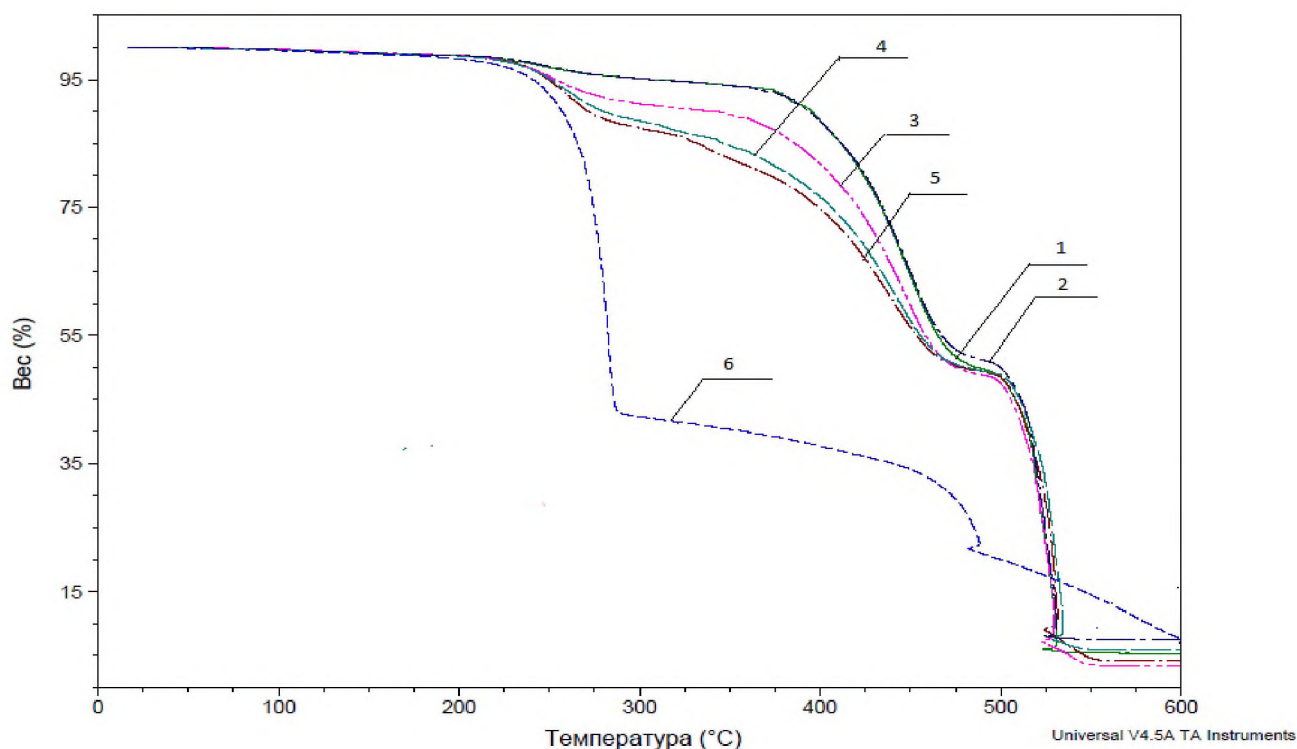


Рисунок 21 – Кривые ТГА для наполненных композиций на основе БНК и тиокола, где **1** – БНК, **2** – 90/10; **3** – 80/20; **4** – 70/30; **5** – 60/40; **6** – тиокол

Таблица 25 – Данные ТГА для наполненных композиций на основе БНК и тиокола

Показатели	Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.					
	Тиокол	60/40	70/30	80/20	90/10	БНК
T _{5%} , °C	250	255	266	260	400	380
T _{10%} , °C	270	285	345	275	410	410
T _{50%} , °C	290	480	480	505	510	485

Как видно из таблицы 25 в начальный период 5 и 10 % потери массы у саженаполненных вулканизатов на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола температурный диапазон изменяется незначительно и введение тиокола не приводит к снижению термостабильности материала. При дальнейшем нагревании данный эффект сохранения термостабильности, что возможно связано с наличием более плотной поперечной связи, а именно образованием структуры «сетка в сетке». Анализ данных показал, что введение тиокола в небольших количествах (20-30 %) композицию не приводит к снижению термостабильности материала.

Таблица 26 – Данные, полученные совмещенным методом ДСК-ТГА для наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола

Показатели	Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.					
	Тиокол	60/40	70/30	80/20	90/10	БНК
Температура начала деструкции, °C	275	475	480	480	480	485
Положение экзотермических пиков, °C	280	520	520	525	522	520
	475	570	560	540	530	

Как видно из представленных данных в таблице 26 все экзотермические пики для композиций на основе смесей БНК и тиокола сдвинуты в сторону высоких температур относительно композиций на основе БНК, что

свидетельствует о термостабильности композиций на основе смесей БНК и тиокола.

Также представлял интерес изучить влияние нанотрубок на термическую стабильность композиций на основе смесей БНК и тиокола.

Таблица 27 – Данные ТГА для наполненных композиций на основе смесей БНК и тиокола

Показатели	Композиция, соотношение БНК/тиокол с различным содержанием углеродных нанотрубок, мас. ч.									
	70/30			80/20			90/10			БНК
	0	0,08	0,1	0	0,08	0,1	0	0,08	0,1	
T _{5%} , °C	266	280	380	410	285	285	308	360	325	380
T _{10%} , °C	345	380	400	485	385	390	380	400	399	410
T _{15%} , °C	480	470	480	505	475	460	465	480	480	485

Как видно из таблицы 27, у вулканизатов температура начала деструкции снижается при увеличении содержания тиокола в композиции, что обусловлено влиянием термически лабильных S-S и SH связей в тиоколе. Введение нанотрубок незначительно влияет на термостабильность полимерных композиций, и температурный диапазон находится в тех же пределах, что и для композиций, не содержащих нанотрубки. Возможно, данный факт обусловлен тем, что наилучший уровень свойств композиций, содержащих нанотрубки, наблюдаются при эксплуатации при невысоких температурах. Следует отметить, что при дальнейшем повышении потери массы данные эффекты практически полностью нивелируются и термическая стабильность для всех образцов находится на одном уровне [138].

Из приведенных данных следует, что введение тиокола, а также нанотрубок в композиции на основе БНК не оказывает существенного влияния на температуры деструкций материала и не приводит к снижению термостабильности материала.

3.8. Адгезионные характеристики ненаполненных и наполненных композиций на основе смесей БНК и жидкого тиокола

Последнее время наблюдается устойчивое увеличение спроса на композиционные материалы герметизирующего назначения.

Вопросы разработки рецептур адгезионных композиций, а также технологию их изготовления и применения относятся к сложным вопросам полимерной химии и технологии [148]. Поэтому представлялось актуальным оценить адгезионные показатели композиций на основе БНК при варьировании соотношения каучук-тиокол.

В настоящее время практический интерес получения композиционных материалов получили наполненные составы [149]. Этот факт обусловлен тем, что введение наполнителей позволяет снизить экономические затраты при производстве.

Как известно, композиции, где в качестве наполнителя используется технический углерод, обладают низкой адгезией, и требуется введение различных адгезионных добавок, имеющие в своем составе различные реакционноспособные функциональные группы, таких, например, как канифоль [150, 151].

В настоящее время канифоль является самым применяемым промотором адгезии [152, 153].

Хорошо известно, что введение канифоли (до 5 мас. ч. на 100 мас. ч.) в резиновые смеси приводит к уменьшению их вязкости и повышению клейкости [154, 155].

Однако до сих пор остается дискуссионным вопрос о влиянии адгезионных добавок на характер адгезионного взаимодействия композиций на основе БНК и тиокола с различными субстратами.

Предварительно оценена зависимость адгезионной прочности, измеренной различными методами и для различных субстратов, применительно к модельным композициям (без тиокола) на основе БНК от содержания традиционной

адгезионной добавки (канифоли). Данная зависимость имеет экстремальный характер. При увеличении содержания канифоли от 0 до 5 мас. ч. наблюдается рост прочности адгезионного соединения, при этом ее увеличение наблюдается как к различным металлам, так и к резине. Максимальными адгезионными показателями обладают композиции, содержащие 5 мас. ч. канифоли [156].

На рисунках 22 и 23 представлены адгезионные показатели модельных композиций на основе БНК при варьировании содержания канифоли в смеси от 0 до 20 мас. ч.

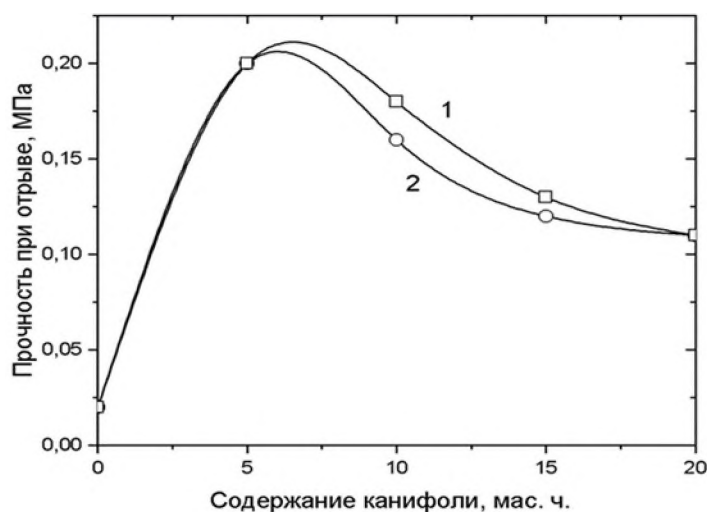


Рисунок 22 – Зависимости прочности при отрыве композиций БНК к стали (1) и дюралюминию (2) от содержания канифоли

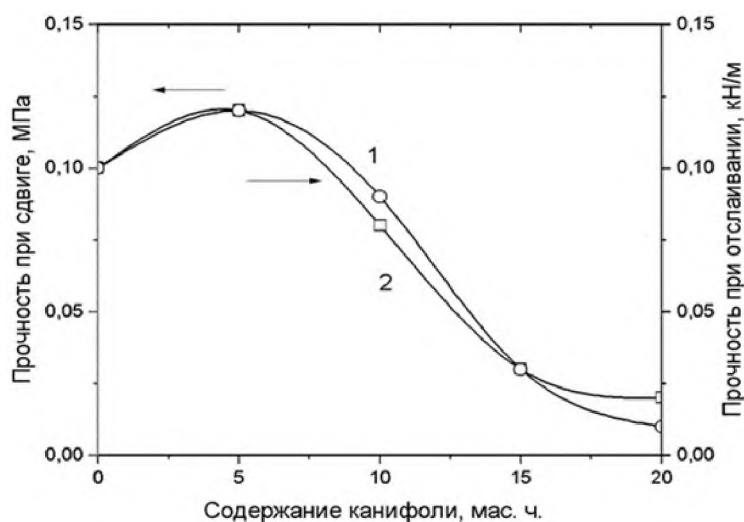


Рисунок 23 – Зависимости прочности при сдвиге (1) и отслаивании (2) композиций БНК от содержания канифоли. Субстрат – резина [157]

Из данных, представленных на рисунках 22 и 23 видно, что зависимости адгезионной прочности, измеренной различными методами и для различных субстратов применительно к модельным композициям на основе БНК, имеют экстремальный характер.

При увеличении содержания канифоли от 0 до 5 мас. ч. наблюдается рост прочности адгезионного соединения, при этом ее увеличение наблюдается как к различным металлам, так и к резине. Максимальными адгезионными показателями обладают композиции, содержащие 5 мас. ч. канифоли. Дальнейшее увеличение содержания канифоли приводит к снижению величины прочности адгезионного соединения.

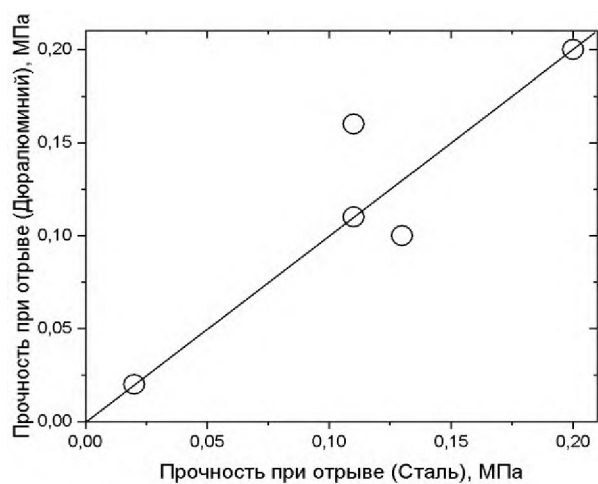
Полученные результаты позволяют предположить причину роста адгезионной прочности для исследуемых композиций: в данном случае работоспособность эластомерного материала определяется механизмом, характерным для адгезивов, «чувствительных к давлению», которые могут быть, в том числе, частично отверждаемыми [157, 158].

Это объясняет то, что характер изменения адгезионных характеристик не зависит ни от используемого субстрата (сталь, дюралюминий, резина), ни от метода оценки прочности адгезионного соединения (нормальный отрыв, расслаивание, отслаивание).

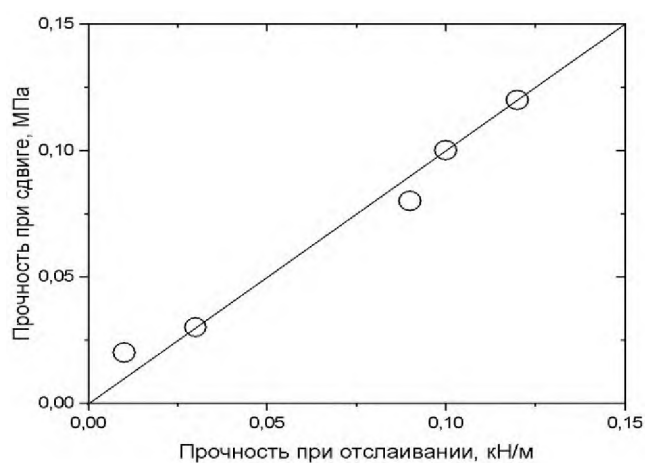
Кривые для всех субстратов имеют аналогичный характер, адгезионная прочность растет экстремально с максимумом при содержании канифоли 5 мас. ч.

На рисунке 24 представлена корреляция величин адгезионной прочности для различных композиций на основе БНК, полученных с использованием различных субстратов и различными методами.

На рисунке 25, 26 представлены адгезионные характеристики композиций на основе БНК и тиокола. Субстратами являлись сталь, дюралюминий и резина.



а



б

Рисунок 24 – Корреляция величин адгезионной прочности для различных композиций на основе БНК, полученных с использованием различных субстратов (а) и различными методами (б) по данным рис. 22-23



Рисунок 25 – Зависимости прочности при отрыве композиций БНК к стали (1) и дюралюминию (2) от содержания тиокола

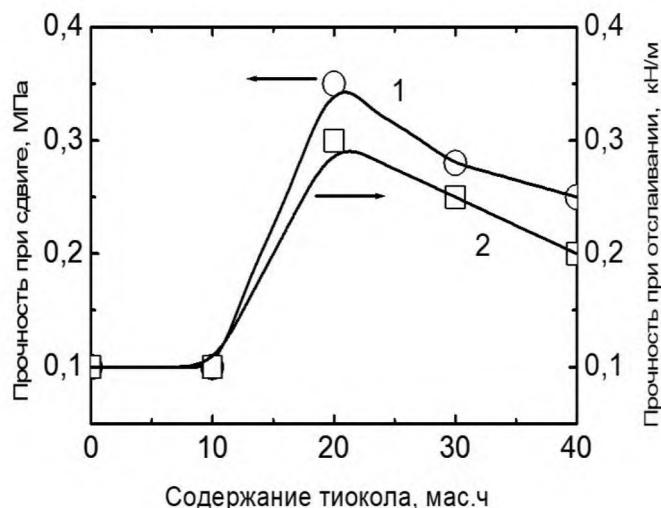


Рисунок 26 – Зависимости прочности при сдвиге (1) и расслаивании (2) композиций БНК от содержания тиокола. Субстрат – резина [156]

Зависимость адгезионной прочности от содержания имеет экстремальный характер. При содержании тиокола от 10 до 30 мас. ч. наблюдается увеличение прочности адгезионного соединения, при этом наблюдается увеличение адгезионных показателей как к металлам, так и к резине. Максимальными адгезионными показателями обладают композиции при соотношении БНК – тиокол 80-20.

Дальнейшее увеличение тиокола в композиции приводит к снижению адгезионной прочности. Наблюдается также экстремальный рост работы разрушения композиций в зависимости от содержания тиокола (рисунок 27).

Данный факт, очевидно, обусловлен «эластифицирующим» влиянием тиокола в смеси.

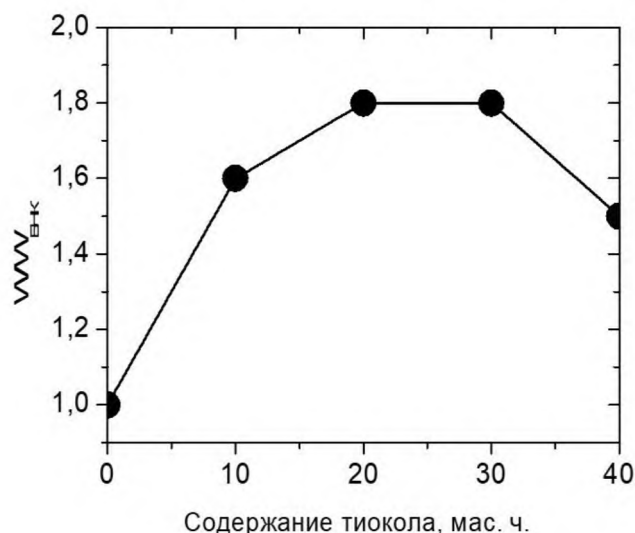
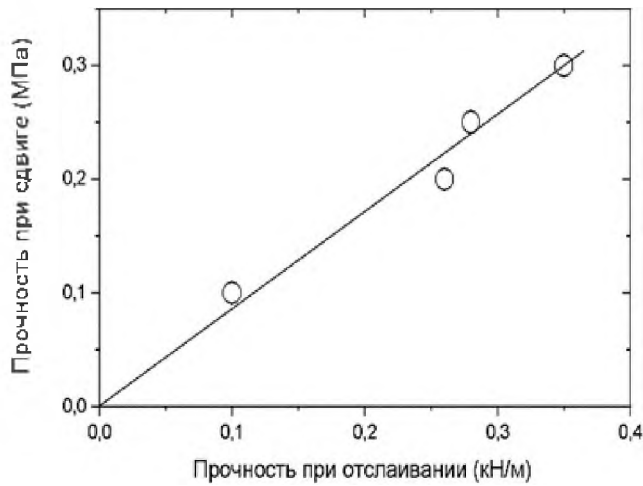


Рисунок 27 – Зависимость относительной работы разрушения от содержания тиокола [156]

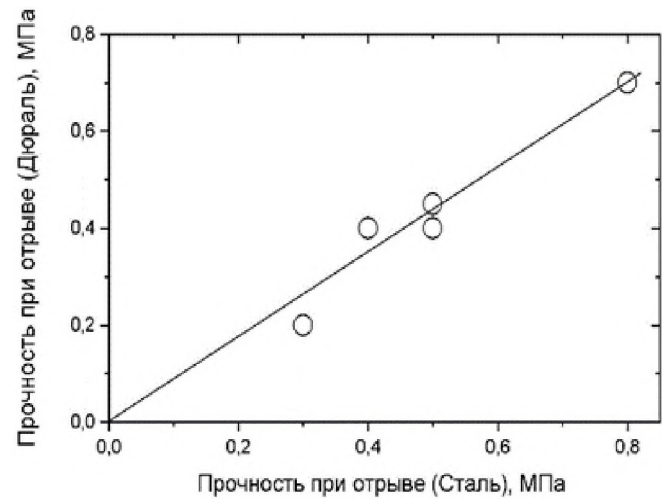
Полученные результаты позволяют предположить, что причиной роста адгезионной прочности является увеличение её деформационной составляющей за счет увеличения работы разрушения (рисунок 27).

Работоспособность эластомерного материала обеспечивается по механизму, аналогичному для адгезивов, «чувствительных к давлению», которые могут быть и частично отверждаемыми, так как характер изменения адгезионных характеристик не зависит ни от используемого субстрата (сталь, дюралюминий, резина), ни от метода оценки прочности адгезионного соединения (нормальный отрыв, расслаивание, отслаивание).

Кривые для всех субстратов имеют аналогичный характер, адгезионная прочность растет экстремально с максимумом при содержании тиокола в композиции 20 мас. ч. (рисунки 25, 26).



а



б

Рисунок 28 – Корреляции величин адгезионной прочности для различных композиций, полученных разными методами (а) и с использованием различных субстратов (б) по данным рис. 26,27

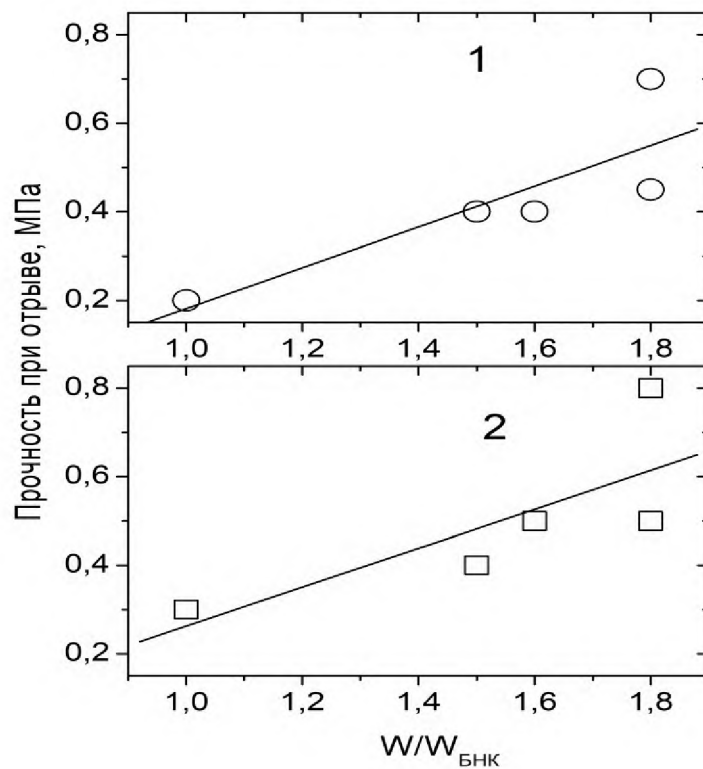


Рисунок 29 – Зависимость адгезионной прочности композиций «БНК – тиокол» от относительной работы разрушения $W/W_{\text{БНК}}$ по данным рис. 1,2. Субстрат: 1- дюралюминий, 2 – сталь [156]

Вышесказанное также подтверждается данными, представленными на рисунке 28, где показаны корреляции величин адгезионных характеристик, полученных различными методами и для различных субстратов.

Таким образом, введение тиокола в БНК приводит к повышению эластичности материала (относительного удлинения при разрыве и работы разрушения), что увеличивает адгезионную прочность композиции к различным субстратам, независимо от их природы и способа оценки адгезионной прочности.

Представляло также интерес исследовать влияние концентрации канифоли на адгезионные характеристики композиций на основе смеси «БНК-тиокол».

На рисунках 30, 31 представлены адгезионные показатели композиций на основе смеси «БНК-тиокол» в зависимости от содержания канифоли [157].

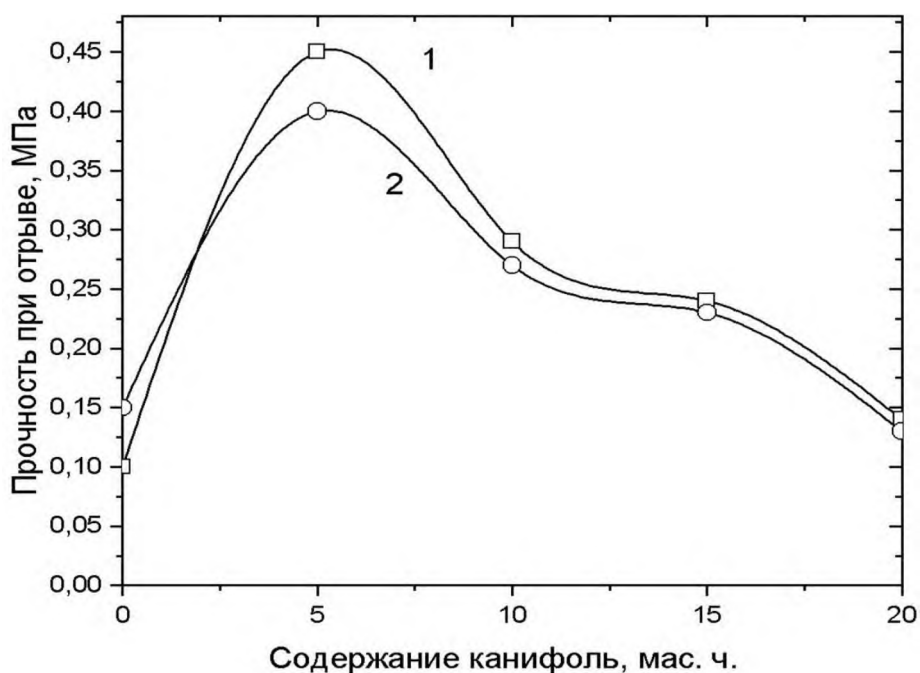


Рисунок 30 – Зависимости прочности при отрыве композиций на основе смеси «БНК-тиокол» к стали (1) и дюралюминию (2) от содержания канифоли

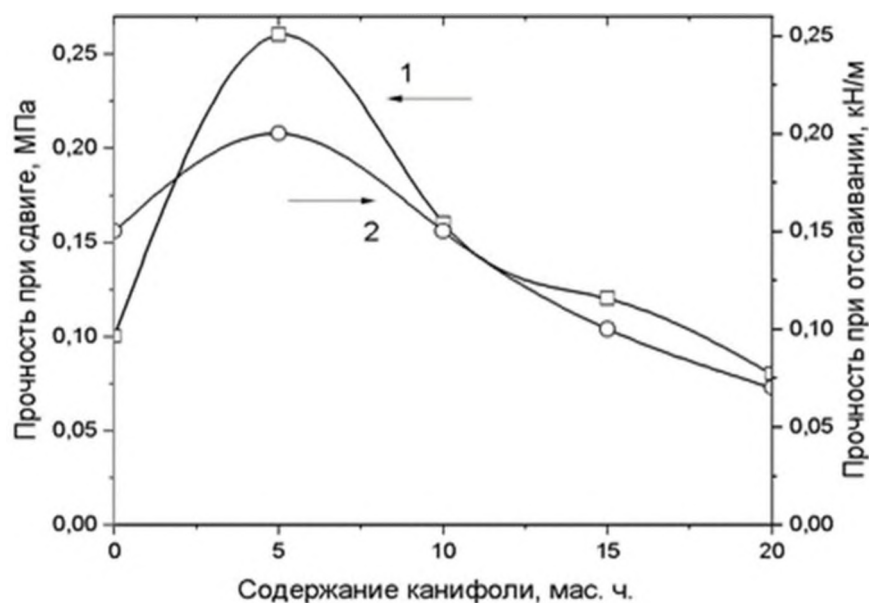


Рисунок 31 – Зависимости прочности при сдвиге (1) и расслаивании (2) композиций на основе смеси БНК – тиокол от содержания канифоли. Субстрат – резина

Как видно из рисунков 30, 31 адгезионная прочность от содержания канифоли в композициях на основе смеси «БНК-тиокол» также имеет экстремальный характер. Как и для модельных композиций, при содержании канифоли до 5 мас. ч. наблюдается рост адгезионных показателей независимо от применяемого субстрата. Дальнейшее увеличение содержания канифоли в смеси приводит к снижению адгезионного соединения.

Из данных рисунков 30, 31 видно, что максимальными адгезионными характеристиками обладают композиции на основе смеси «БНК-тиокол» по сравнению с модельными системами, причем адгезионные показатели повышаются в 2 раза ко всем субстратам.

Полученные результаты подтверждают, что в данном случае работоспособность эластомерного материала определяется механизмом, характерным для адгезивов, «чувствительных к давлению», так как и в этом случае характер изменения адгезионных характеристик не зависит ни от используемого субстрата, ни от метода оценки прочности адгезионного соединения. Кривые для всех субстратов имеют аналогичный характер, адгезионная прочность растет экстремально с максимумом при содержании

канифоли 5 мас. ч. Вышесказанное также подтверждается данными, представленными на рисунке 32, где показаны корреляции адгезионных характеристик, полученных различными методами и для различных субстратов.

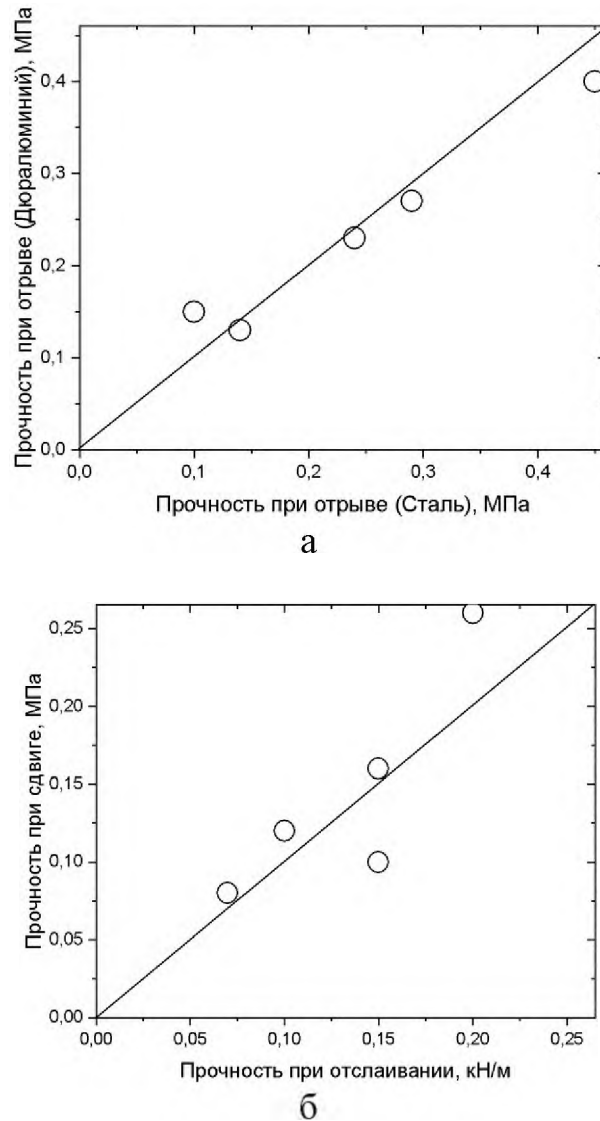


Рисунок 32 – Корреляция величин адгезионной прочности для различных композиций на основе БНК-тиокол, полученных с использованием различных субстратов (а) и различными методами (б) по данным рис. 30-31

Полная аналогия полученных данных с результатами работы [156] свидетельствует о том, что адгезионные показатели испытываемых систем определяются работой разрушения адгезива [156].

Также было рассмотрено влияние различных добавок на адгезионные характеристики композиций на основе смеси «БНК-тиокол» (рисунки 33-35) [159].

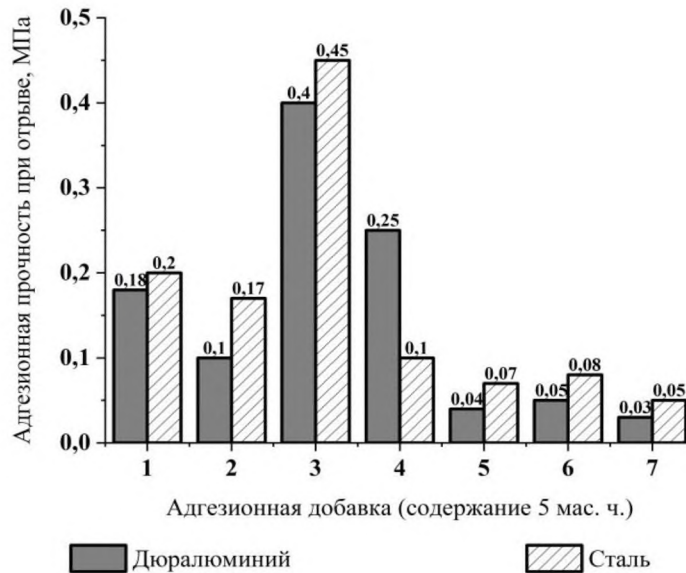


Рисунок 33 – Влияние различных адгезионных добавок на прочность при отрыве наполненных композиций на основе БНК и тиокола при соотношении 60/40, где 1 – НПС марки Б; 2 – инден-кумароновая смола; 3 – канифоль; 4 – НМП; 5 – Паволан; 6 – высокохлористый полиэтилен; 7 – без адгезионной добавки

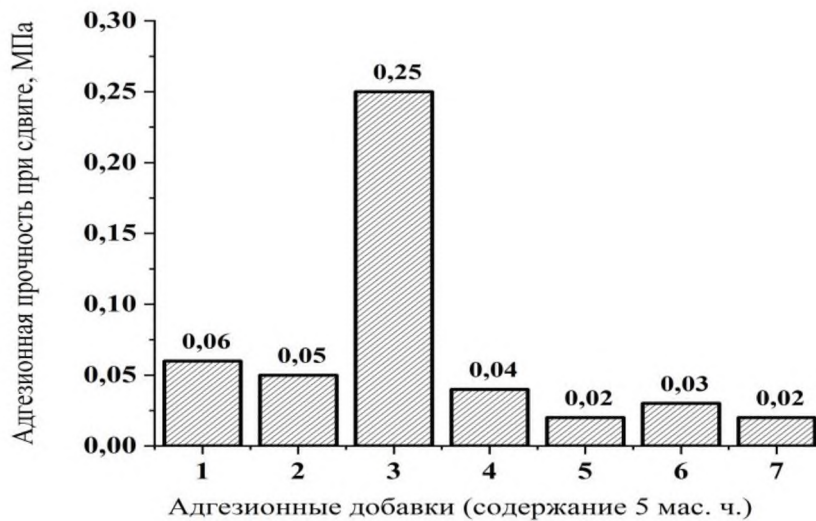


Рисунок 34 – Влияние различных адгезионных добавок на прочность на расслаивание наполненных композиций на основе БНК и тиокола при соотношении 60/40, где 1 – НПС марки Б; 2 – инден-кумароновая смола; 3 – канифоль; 4 – НМП; 5 – Паволан; 6 – высокохлористый полиэтилен; 7 – без адгезионной добавки

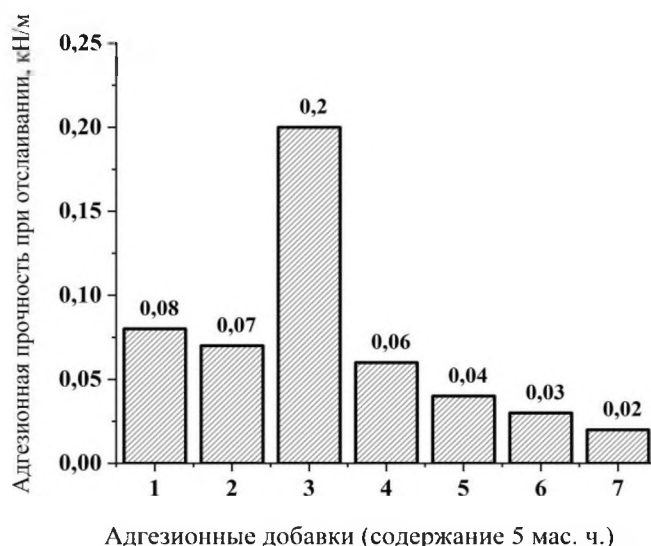


Рисунок 35 – Влияние различных адгезионных добавок на прочность при отслаивании наполненных композиций на основе БНК и тиокола при соотношении 60/40, где 1 – НПС марки Б; 2 – инден-кумароновая смола; 3 – канифоль; 4 – НМП; 5 – Паволан; 6 – высокохлористый полиэтилен; 7 – без адгезионной добавки

Как видно из рисунков 33-35, композиции, содержащие в качестве адгезионной добавки канифоль, превосходит композиции с другими адгезионными добавками по адгезионным характеристикам. Более высокие показатели наблюдаются как при адгезии к металлу, так и к резине. Большая эффективность канифоли по сравнению с другими адгезионными добавками связана с образованием в процессе взаимодействия с тиоколом гидроксильных групп, активно участвующих в формировании адгезионных связей с субстратом, и соответственно лучшей совместимостью с БНК.

В предыдущих исследованиях были изучены особенности влияния содержания канифоли на адгезионные свойства модельных композиций и композиций на основе смесей «БНК-тиокол» [152]. Показано, что адгезионная прочность композиций не зависит от вида субстрата и метода испытаний (типа деформирования адгезионного соединения), а определяется работой деформации, что характерно для адгезивов, «чувствительных к давлению» и прямо подтверждено в работе [155].

В соответствии с литературными данными, приведенными в монографии И. А. Старостиной и О. В. Стоянова, поверхностные характеристики исследуемых металлов представлены в таблице 28 [160]:

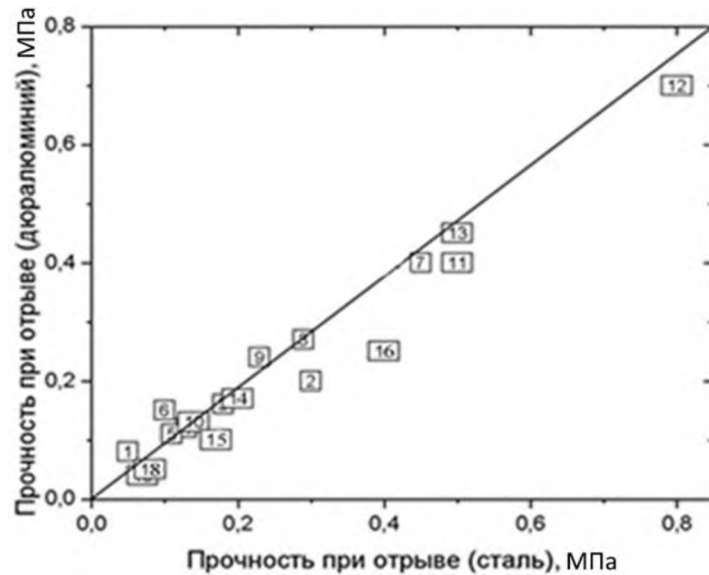
Таблица 28 – Поверхностные характеристики металлов*

Образец	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	γ_s , мН/м	D , (мН/м) ^{0,5}
СТ-3	10,6	23,2	33,8	1,7
Д 16	15,6	28,5	44,1	-2,2

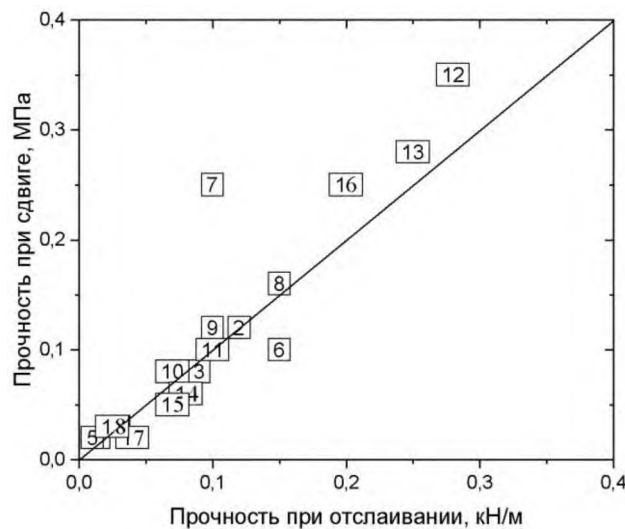
*Примечание: γ_s – полная свободная поверхностная энергия (СПЭ); γ_s^d и γ_s^{ab} – дисперсионная и кислотно-основная составляющие СПЭ; D – параметр кислотности поверхности

Результаты, показанные в таблице 28, согласуются с литературными данными и позволяют сделать следующие выводы: кислотная природа поверхности стали (D положителен) и основная природа поверхности дюралюминия (D отрицателен), определяющие взаимодействие на межфазной границе, не влияют на характер изменения адгезионной прочности как для всех описанных выше случаев (рисунки 22-32.), так и для случая используемых добавок (рисунок 36). Это демонстрируют данные рисунка 36, где показано, что величины адгезионной прочности также не зависят от природы применяемого субстрата и метода испытаний.

Возможно, рост адгезионной прочности для исследуемых композиций: в данном случае работоспособность эластомерного материала определяется механизмом, характерным для адгезивов, «чувствительных к давлению», которые могут быть, в том числе, частично отверждаемыми.



а



б

Рисунок 36 – Корреляция величин адгезионной прочности для различных композиций на основе БНК, полученных с использованием различных субстратов (а) и различными методами (б) по полученным предварительным исследованиям, где 1 – БНК марки БНКС-40; 2 – БНК+5 мас. ч. канифоли; 3 – БНК+10 мас. ч. канифоли; 4 – БНК+15 мас. ч. канифоли; 5 – БНК+20 мас. ч. канифоли; 6 – БНК-тиокол при соотношении 60-40; 7 – БНК-тиокол при соотношении 60-40+5 мас. ч. канифоли; 8 – БНК-тиокол при соотношении 60-40+10 мас. ч. канифоли; 9 – БНК-тиокол при соотношении 60-40+15 мас. ч. канифоли; 10 – БНК-тиокол при соотношении 60-40+20 мас. ч. канифоли; 11 – БНК-тиокол при соотношении 90-10+5 мас. ч. канифоли; 12 – БНК-тиокол при соотношении 80-20+5 мас. ч. канифоли; 13 – БНК-тиокол при соотношении 70-30+5 мас. ч. канифоли; 14 – БНК+НПС марки Б 5 мас. ч.; 15 – БНК+инден-кумароновая смола 5 мас. ч.; 16 – БНК+НМП 5 мас. ч.; 17 – БНК+Паволан 5 мас. ч.; 18 – БНК+высокохлористый полиэтилен 5 мас. ч.

В ряде работ было показано увеличение физико-механических показателей эластомерных композиций на основе БНК при введении в их рецептуру нанонаполнителей, в частности нановолокон и нанотрубок [161, 162].

Таким образом, представляется актуальным исследовать адгезионные свойства и оптимизировать состав композиций на основе БНК, тиокола и углеродных нанотрубок, так как открывает возможность для разработки эластомерного материала герметизирующего назначения на основе отечественного сырья с требуемыми эксплуатационными свойствами.

На рисунках 37–38 показаны адгезионные характеристики композиций БНК-тиокол и БНК-тиокол-углеродные нанотрубки.

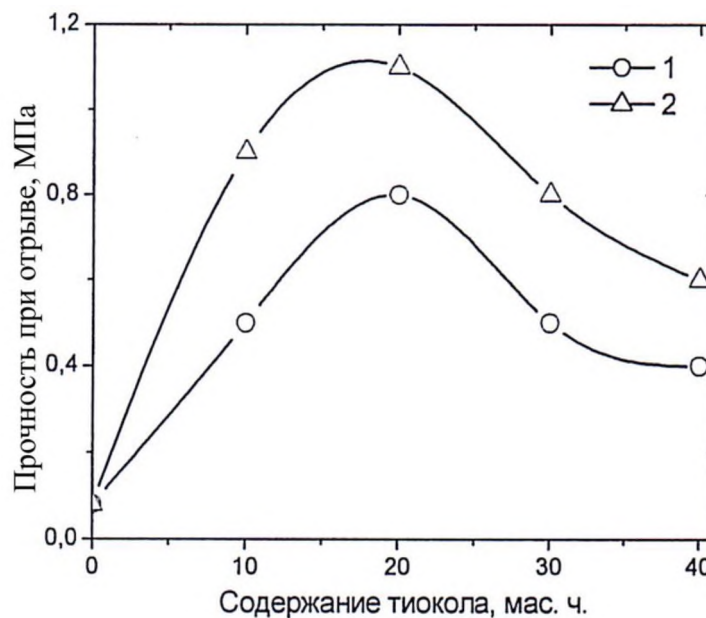


Рисунок 37 – Зависимости адгезионной прочности композиций БНК к стали от содержания тиокола (1 – композиция на основе БНК и тиокола, 2 – композиция на основе БНК, тиокола и углеродных нанотрубок; содержание углеродных нанотрубок в композиции – 0,1 мас. ч.)

На зависимости адгезионной прочности композиций БНК-тиокол и БНК-тиокол-углеродные нанотрубки к стали от содержания тиокола (рисунок 37) зафиксированы экстремальные зависимости на обеих кривых.

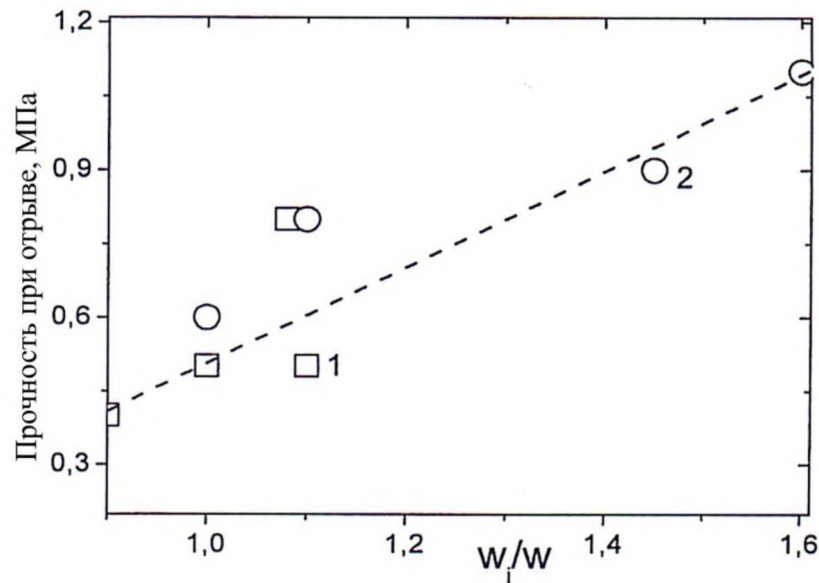


Рисунок 38 – Зависимость адгезионной прочности композиций на основе БНК и тиокола (1) и БНК, тиокола, углеродных нанотрубок (2) от относительной работы разрушения W_i/W по данным рис. 37

При этом адгезия композиций в целом линейно коррелирует с относительной работой разрушения адгезионных соединений (рисунок 38), то есть наблюдается согласие величин прочности адгезионного соединения и работы разрушения. Исключение составляют ранее исследованные контрольные образцы БНК без добавок, так как он является жестким материалом и не обладает, в отличие от других композиций, свойствами адгезивов, чувствительных к давлению [156]. Максимальные значения прочности при отрыве наблюдались при 20 мас. ч. концентрации полисульфидного олигомера в композиции, что хорошо сочетается с данными, полученными авторами ранее [156]. Дальнейшее увеличение содержания тиокола свыше 20 мас. ч. приводит к постепенному снижению адгезионной прочности. Обращает на себя внимание тот факт, что введение в композицию углеродных нанотрубок способствовало росту прочности при отрыве во всем концентрационном диапазоне содержания тиокола, что, безусловно, окажет положительное влияние на эксплуатационные свойства предлагаемых материалов. Кроме того, следует отметить, что увеличение адгезионной прочности композиции, модифицированной нанотрубками, вероятнее всего обусловлено ростом ее когезионной прочности. Предположение

подтверждается данными по исследованию упруго-прочностных свойств резин на основе каучуков БНК и их смесей с тиоколом и углеродными нанотрубками, наполненных техническим углеродом [141].

Таким образом, модификация углеродными нанотрубками композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола приводит к росту прочностных свойств при сохранении практически на прежнем уровне деформационных показателей и, как следствие, эластичности материала. При этом заметно возрастает адгезионная прочность композиции к различным субстратам, независимо от их природы и способа оценки адгезионной прочности.

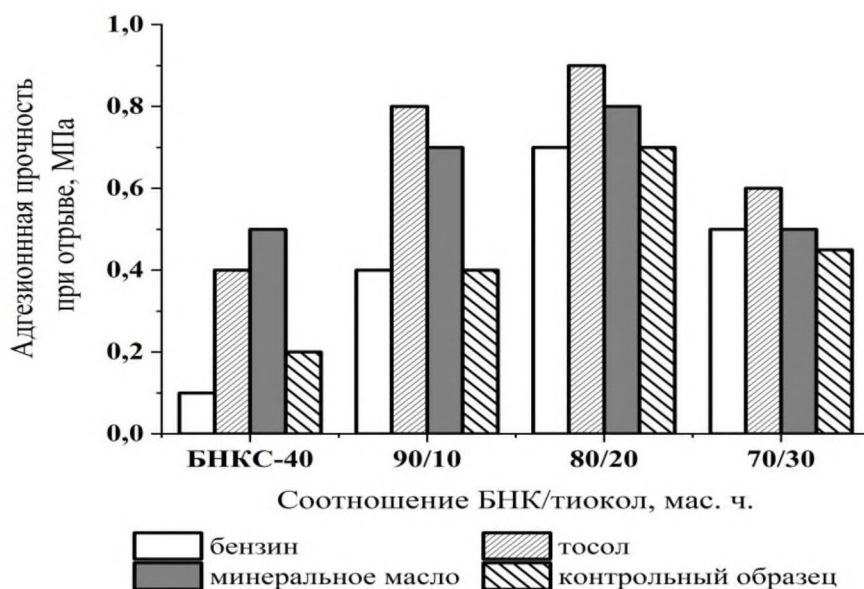
Полученный результат свидетельствует о том, что адгезионная связь для данных композиций формируется по механизму, характерному для эластомерных адгезивов (герметиков), «чувствительных к давлению», которые могут быть как сшитыми, частично сшитыми, так и несшитыми, их «клейкость» определяется в значительной степени реологическими факторами [156].

Тем самым характер изменения адгезионных характеристик не зависит ни от используемого субстрата (сталь, дюралюминий, резина), ни от метода оценки прочности адгезионного соединения (нормальный отрыв, сдвиг, отслаивание). Кривые для всех субстратов имеют аналогичный характер, адгезионная прочность растет экстремально с максимумом при содержании канифоли 5 мас. ч. Максимальные адгезионные показатели имеют композиции на основе смесей БНК – тиокол при содержании 5 мас. ч. канифоли.

Полученные данные свидетельствуют, что исследуемые модифицирующие добавки выступают в данных композициях не как адгезионная добавка, влияющая на интенсивность межфазного взаимодействия между адгезивом и субстратом, а иным образом, влияя на реологические факторы, определяющие работоспособность адгезивов, «чувствительных к давлению».

Поэтому представляло актуальность рассмотреть адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола после экспозиции в таких средах, как бензин, тосол и минеральное масло.

На рисунках 39 и 40 представлены адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола к дюралюминию и стали при температуре 23 °С, время выдержки 72 часа.



*-адгезионный характер отрыва

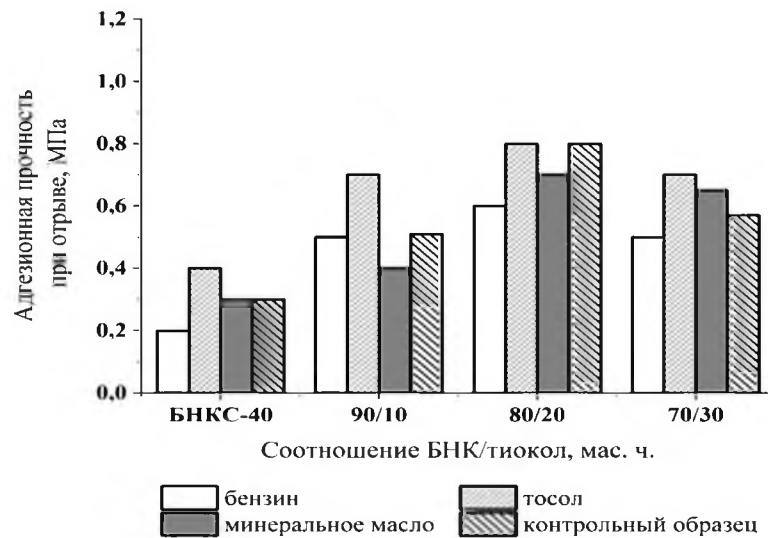
Рисунок 39 – Зависимость адгезионной прочности композиции на основе БНК от содержания тиокола при отрыве от дюралюминия (время выдержки – 72 ч, температура 23 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

Анализ данных, представленных на рисунке 39, показал, что адгезионная прочность при отрыве к дюралюминию после выдержки в агрессивных средах увеличивается с повышением содержания тиокола до 20 % в композиции. Дальнейшее увеличение содержания тиокола приводит к снижению адгезионных характеристик.

Возрастание адгезии после выдержки в средах, возможно, обусловлено релаксацией части напряжений в клеевом шве при диффузии агрессивной среды на границе раздела фаз, что приводит к образованию более прочного соединения. Причем увеличение показателей наблюдается лишь для сред, в которых композиция не набухает или набухает незначительно (минеральное масло, тосол).

Зависимость адгезионной прочности при отрыве композиции на основе смесей БНК и тиокола к стали, в зависимости от содержания тиокола (рисунок 40)

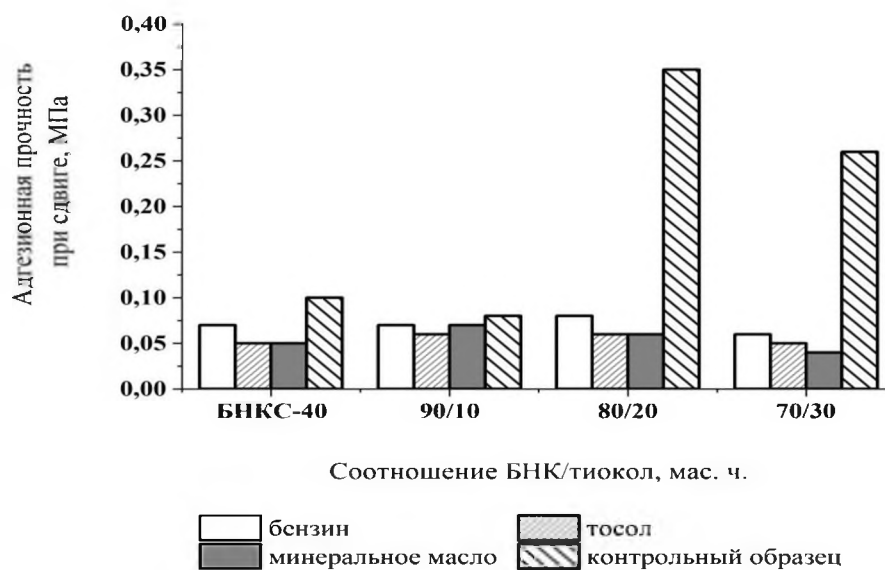
имеет аналогичный характер, но ниже адгезионных показателей к дюралюминию при отрыве, выдержанных в данных средах.



*-адгезионный характер отрыва

Рисунок 40 – Зависимость адгезионной прочности композиции на основе БНК от содержания тиокола при отрыве от стали (время выдержки – 72 ч, температура 23 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

На рисунках 41 и 42 представлены адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола при испытании на сдвиг и отслаивании к резине на основе БНК. Как видно из представленных данных, после выдержки в агрессивных средах наблюдается значительное снижение адгезионных показателей, причем для композиций с соотношением БНК /тиокол 80/20 и 70/30 адгезионная прочность падает более, чем в 3 раза.



*-адгезионный характер отрыва

Рисунок 41 – Зависимость адгезионной прочности композиции на основе БНК от содержания тиокола при испытании на сдвиг к резине на основе БНК (время выдержки – 72 ч, температура 23 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

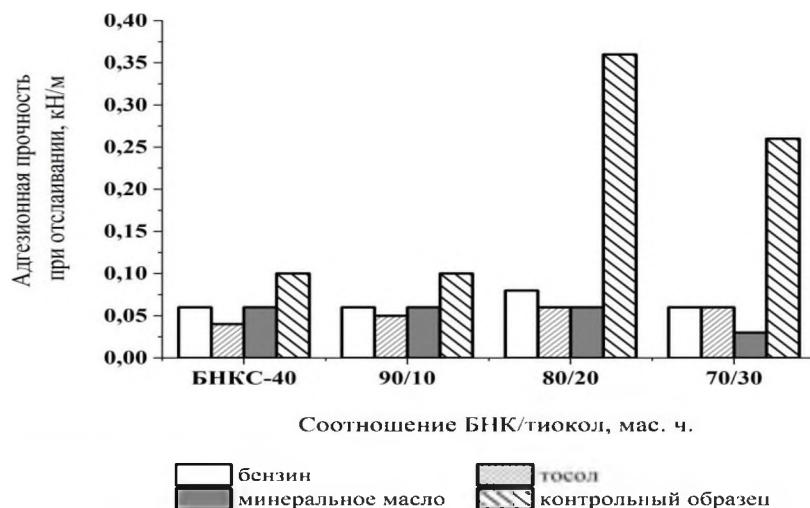
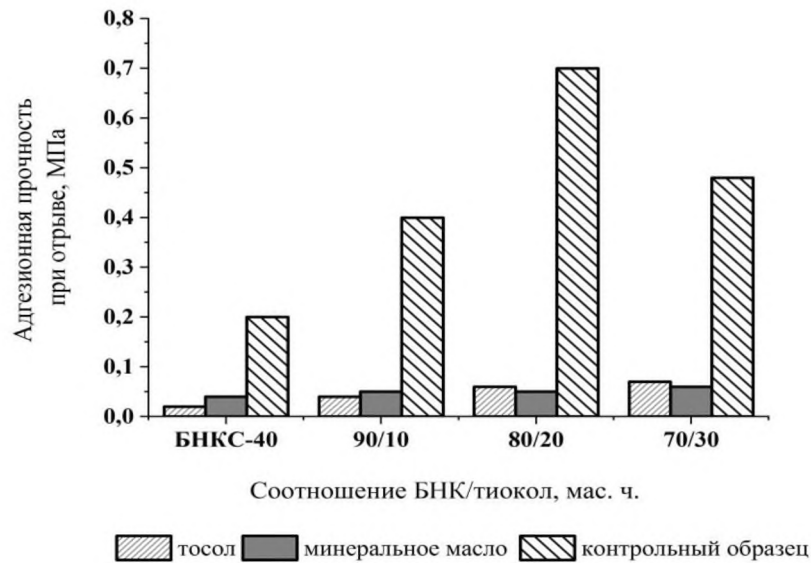


Рисунок 42 – Зависимость адгезионной прочности композиции на основе БНК от содержания тиокола при испытании на отслаивание к резине на основе БНК (время выдержки – 72 ч, температура 23 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

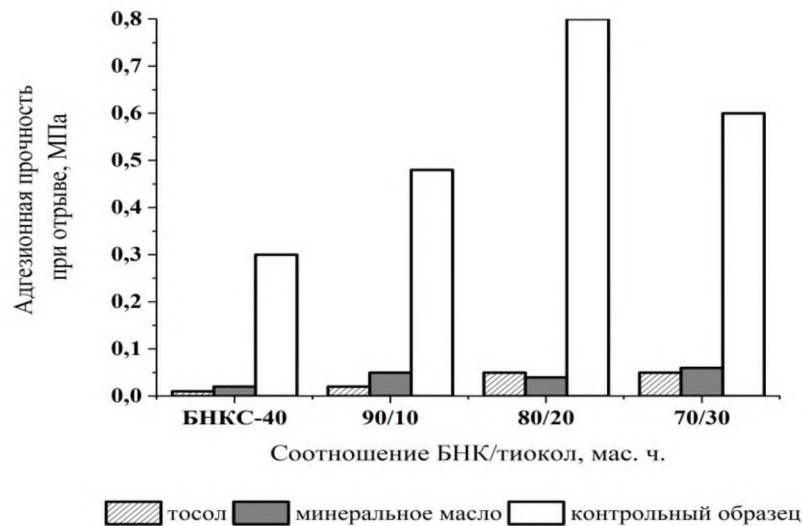
На рисунках 43 и 44 представлены показатели адгезионной прочности на отрыв композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола после

выдержки в средах тосола и минерального масла при температуре 70 °С в течение 72 ч.



*- адгезионный характер отрыва

Рисунок 43 – Зависимость адгезионной прочности композиции на основе БНК от содержания тиокола при отрыве от диалюминия (время выдержки – 72 ч, температура 70 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)



*-адгезионный характер отрыва

Рисунок 44 – Зависимость адгезионной прочности композиции на основе БНК от содержания тиокола при отрыве от стали (время выдержки – 72 ч, температура 70 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

Как видно, из рисунков 43 и 44 более низкие адгезионные показатели образцов, выдержанных в агрессивных средах по сравнению с образцами, выдержанными в воздушной среде при повышенной температуре, можно объяснить более активной диффузией макромолекул полимеров в отличие от комнатной температуры.

На рисунках 45 и 46 представлены показатели адгезионной прочности на сдвиг и отслаивание к резине на основе БНК при температуре 70 °С в различных средах. Адгезионная прочность к резине после экспозиции в агрессивных средах при повышенной температуре также значительно (на порядок) снижается.

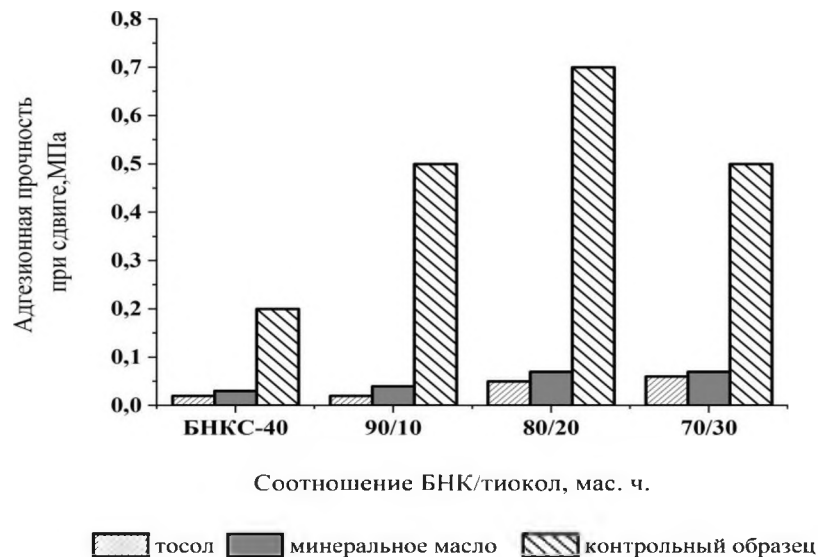


Рисунок 45 – Зависимость адгезионной прочности на основе БНК от содержания тиокола при испытании на сдвиг резин на основе БНК (время выдержки – 72 ч, температура 70 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

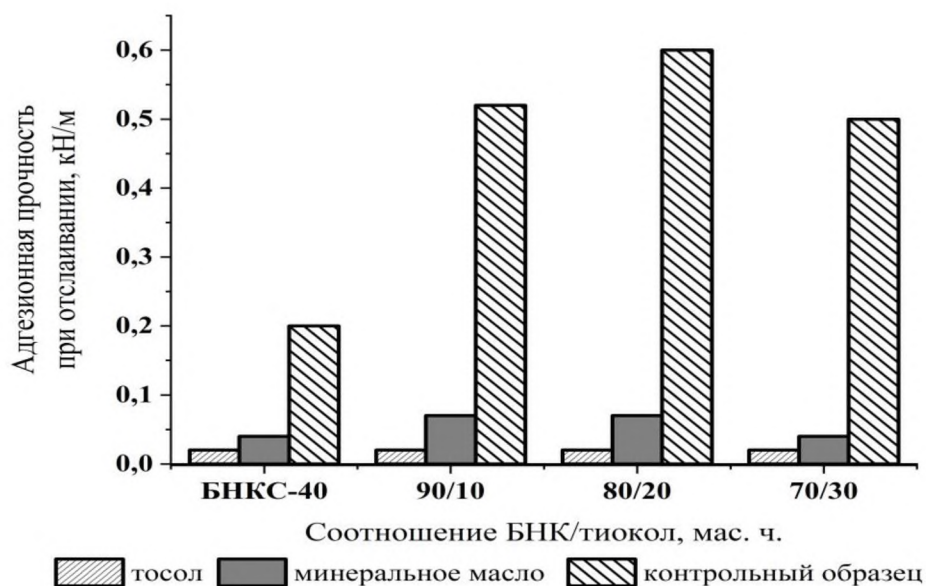


Рисунок 46 – Зависимость адгезионной прочности на основе БНК от содержания тиокола при испытании на отслаивание к резине на основе БНК (время выдержки – 72 ч, температура 70 °С, содержание канифоли – 5 мас. ч.)

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать заключение о применимости композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола в качестве основы для клеевых и герметизирующих композиций при содержании тиокола в смеси до 10 мас. ч., при условии эксплуатации данных материалов при температурах не выше 25-30 °С.

3.9. Стойкость к агрессивным средам композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола

Ужесточение современных требований к эксплуатационным характеристикам резинотехнических изделий привело к тому, что, важнейшим направлением научно-технического прогресса в сырьевой базе производства резинотехнических изделий является расширение ассортимента синтетических каучуков специального назначения. Эти каучуки обеспечивают повышенную работоспособность материалов при высоких температурах и при контакте с различными агрессивными средами.

Топливо-, маслобензостойкость и термостойкость бутадиен-нитрильного каучука обеспечивают возможность использовать его для широкого круга резинотехнических изделий (РТИ), а именно для машиностроения, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли промышленности.

Высокая термодинамическая гибкость и наличие в основной цепи химически связанной серы сообщает герметикам на основе полисульфидных олигомеров устойчивость к действию топлив, агрессивных сред. В связи с этим, использование тиоколов в составе композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков должно улучшить стойкость композиций к действию топлив и масел

Поэтому представляло интерес исследовать влияние тиокола на стойкость композиции на основе БНК к действию агрессивных сред при комнатных и повышенных температурах.

В качестве агрессивных сред были выбраны бензин, минеральное масло и тосол. Стойкость резиновых смесей оценивали по изменению массы, остаточной деформации сжатия и по сохранению упруго-прочностных свойств.

Стойкость к действию нефтепродуктов исследовали по степени набухания композиций на основе смеси БНКС-40 и тиокола в таких средах, как бензин автомобильный АИ-92, моторное минеральное масло, охлаждающая жидкость «Тосол». Экспозиция проводилась при температурах 23 и 70 °С.

На рисунке 47 представлены зависимости степени набухания вулканизатов, при варьировании содержания тиокола в составе композиций при их экспозиции в бензине, минеральном масле и тосоле при температуре 23°С [163].

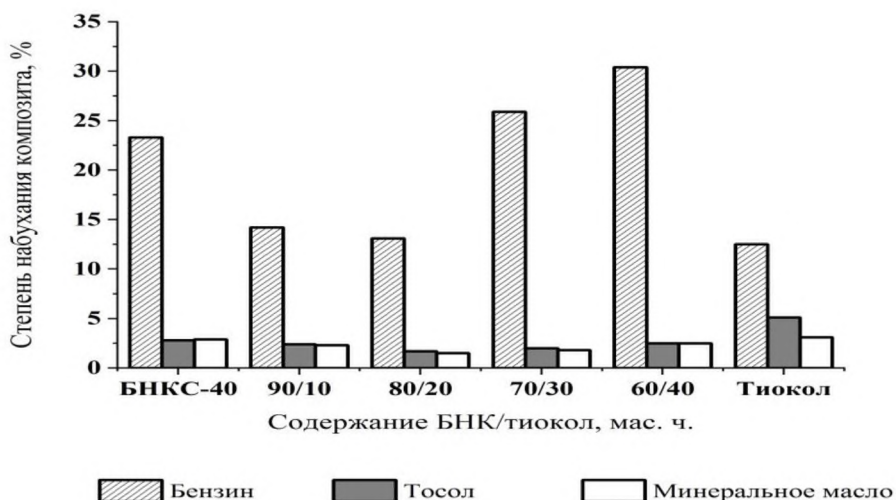


Рисунок 47 – Степень набухания для ненаполненных композиций на основе БНК и тиокола при температуре 23 °С в течение 72 часов

Как видно из рисунка 47, максимальная степень набухания характерна при экспозиции образцов в среде бензина, при этом вулканизаты на основе тиокола проявляют более высокую стойкость (в 2 раза) по сравнению с вулканизатом на основе бутадиен-нитрильного каучука. Для вулканизатов на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола степень набухания зависит от содержания тиокола в смеси. Наименьшая степень набухания наблюдается при содержании тиокола 20 мас. ч. При дальнейшем увеличении содержания тиокола степень набухания композиций резко возрастает. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении содержания тиокола в композиции выше 20 мас. ч. происходит агрегация фазы тиокола, с уменьшением поверхности раздела фаз, что может привести к потере стабильности и частичному расслоению системы (рисунок 48). При этом, данные процессы могут оказывать негативное влияние на скорость и степень вулканизации композиций на основе смеси БНК и жидкого тиокола, особенно принимая во внимание гетерогенный характер вулканизации, характерный для таких систем как *n*ХДО и диоксид марганца.

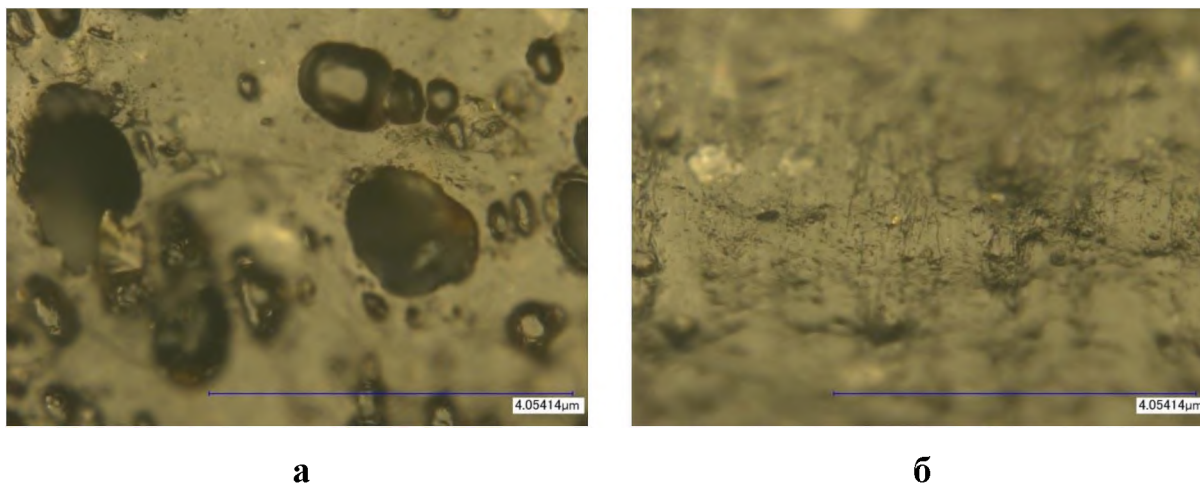


Рисунок 48 – Влияние содержания тиокола на микроструктуру образцов на основе БНК: а – соотношение БНК/тиокол 60/40; б – соотношение БНК/тиокол 80/20 [164]

На рисунке 49 представлены показатели степени набухания исследуемых композиций в среде моторного масла и тосола при температуре 70 °С в течение 72 часов.

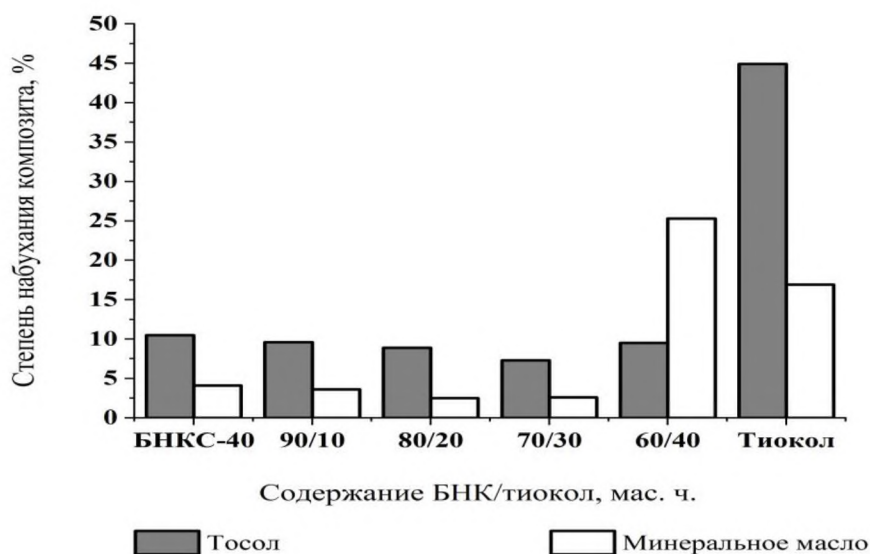


Рисунок 49 – Степень набухания для ненаполненных композиций на основе БНК и тиокола при температуре 70 °С в течение 72 часов

Как видно из рисунка 49, вулканизаты на основе БНК проявляют большую стойкость в данных средах при повышенной температуре, чем вулканизаты на основе тиокола. Это обусловлено, вероятно, меньшей термической стабильностью тиокола, из-за наличия в основной цепи лабильных сульфидных групп. Однако

для композиций на основе смесей БНК и тиокола при содержании последнего не более 20 мас. ч. также характерна высокая стойкость к действию моторного масла и тосола и соответствует уровню стойкости данных композиций при температуре 23 °С.

Таким образом, установлено, что оптимальными адгезионными характеристиками и стойкостью к действию агрессивных сред обладают композиции на основе БНК, содержащие не более 20 мас. ч. жидкого тиокола марки НВБ-2.

Результаты, характеризующие изменения массы образцов наполненных композиций на основе БНК и тиокола после старения при различных температурах в агрессивной среде представлены на рисунке 50 и 51.

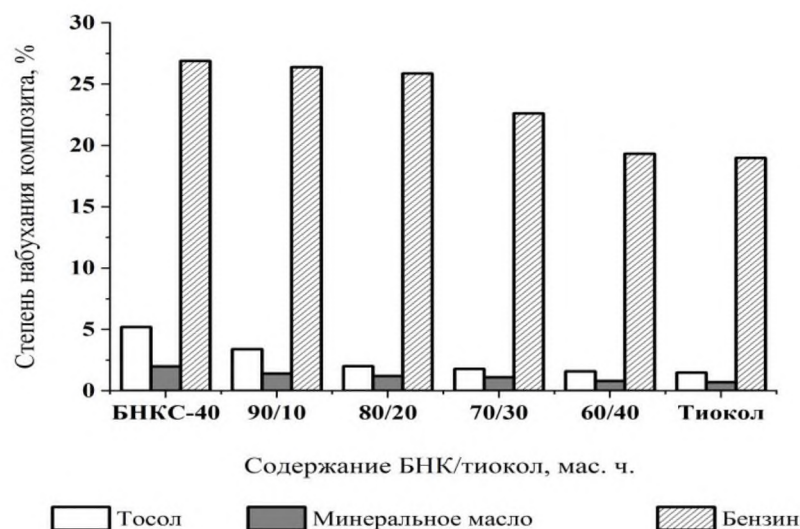


Рисунок 50 – Степень набухания наполненных композиций на основе БНК и тиокола при температуре 23°С в течение 72 часов

Из приведенных на рисунок 50 данных видно, что значительное изменение массы образцов композиций на основе БНК и тиокола происходит в среде бензина. Степень набухания вулканизатов в среде бензина выше в 5 раз по сравнению с тосолом и в 8 раз по сравнению с минеральным маслом и слабо зависит от состава композиций. Также наблюдается постепенное уменьшение степени набухания композиций с увеличением содержания тиокола.

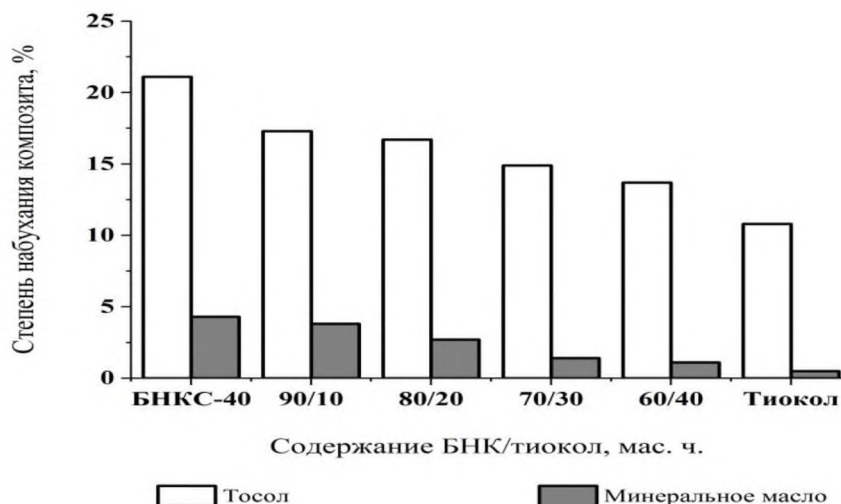


Рисунок 51 – Степень набухания наполненных композиций на основе БНК и тиокола при температуре 70 °С в течение 72 часов

Как видно из рисунка 51, вулканизаты на основе БНК проявляют меньшую стойкость в данных средах при повышенной температуре, чем вулканизаты на основе тиокола. Это обусловлено, вероятно, меньшей термической стабильностью тиокола, из-за наличия в основной цепи лабильных сульфидных групп. При старении в условиях повышенной температуры наблюдается высокая степень набухания в среде тосола. В этом случае уменьшается эффективная доля сетки каучука в композиции. Тосол является охлаждающей жидкостью на основе этиленгликоля, как известно тиокولات устойчивы к действию гликолей.

Была оценена стойкость композиции на основе БНК и тиокола к таким средам, как бензин, тосол, минеральное масло. Снижение упруго-прочностных свойств композиции (таблица 29) наблюдается при экспозиции в бензине и в тосоле при 70 °С (таблица 30). Во всех остальных случаях наблюдается даже некоторое увеличение как по условной прочности на разрыв, так и по относительному удлинению.

Таблица 29 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств при 23 °С в течение 72 часов

Композиция, БНК/тиокол, мас. ч.	Тосол		Минеральное масло		Бензин	
	Коэффициент стойкости по условной прочности при разрыве	Коэффициент стойкости по относительному удлинению	Коэффициент стойкости по условной прочности при разрыве	Коэффициент стойкости по относительному удлинению	Коэффициент стойкости по условной прочности при разрыве	Коэффициент стойкости по относительному удлинению
БНК	1,9	0,9	0,9	0,6	0,4	0,9
90/10	1,9	0,8	0,9	0,6	0,3	1,0
80/20	2,0	0,8	0,9	0,6	0,3	0,9
70/30	1,9	0,9	0,9	0,8	0,2	0,8
60/40	2,5	2,0	0,9	0,8	0,1	0,9
Тиокол	1,9	1,0	1,8	1,0	0,6	1,0

Таблица 30 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола по сохранению упруго-прочностных свойств при 70 °С в течение 72 часов

Композиция, БНК/тиокол, мас. ч.	Тосол		Минеральное масло	
	Коэффициент стойкости по условной прочности при разрыве	Коэффициент стойкости по относительному удлинению	Коэффициент стойкости по условной прочности при разрыве	Коэффициент стойкости по относительному удлинению
БНК	1,5	1,1	1,5	1,2
90/10	1,4	1,1	1,4	1,1
80/20	1,9	1,2	1,4	1,2
70/30	2,1	1,4	1,4	1,6
60/40	2,8	1,5	1,6	1,6
Тиокол	3,8	2,0	2,1	2,0

Анализ данных, представленных в таблице 30, показал, что с увеличением содержания тиокола в композиции наблюдается возрастание упруго-прочностных показателей после выдержки в агрессивной среде при повышенной температуре. Данный факт, возможно, обусловлен тем, что часть тиокола при повышенной температуре за счет диффузионных процессов структурирует материал, что приводит к повышению упруго-прочностных свойств композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола. Вероятно, высокая температура и достаточно длительное термостатирование (72 часа) позволяет компонентам вулканизирующей системы практически полностью вступить во взаимодействие со свободными молекулярными цепями, способствующие к образованию поперечных связей.

Так как композиции на основе БНК нашли широкое применение в качестве уплотнительного и прокладочного материала и, как известно, тиокол имеет низкий уровень накопления остаточных деформаций при сжатии (ОДС), поэтому представляло интерес оценить изменение основных параметров вулканизата в условиях статической деформации сжатия. Также уровень накопления остаточных деформаций сжатия является дополнительной характеристикой сетки вулканизата.

ОДС определяли при комнатной температуре и при температуре 70 °С в агрессивной среде, степень деформации составляла 25 % [165].

Как видно из данных, представленных на рисунке 52, происходит существенный рост накопления остаточной относительной деформации сжатия (ОДС) с увеличением содержания тиокола в композиции. Относительная остаточная деформация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола в среде тосола, бензина и масла возрастает в 2 раза. Уровень накопления ОДС для композиций на основе смеси БНК и тиокола ниже по сравнению с композицией на основе тиокола марки НВБ-2, так как тиоколовые герметики имеют высокие значения накопления относительной остаточной деформации. Восстановление образца в смесях с меньшим содержанием тиокола возможно связано с образованием более плотной сеткой поперечных химических связей.

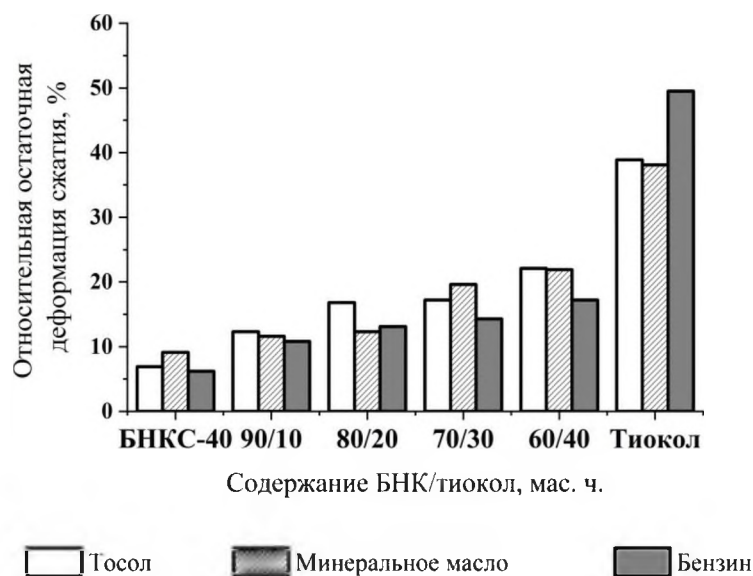


Рисунок 52 – Относительная остаточная деформация сжатия композиций на основе БНК и тиокола в агрессивной среде 23 °С в течение 72 ч (степень деформации 25 %)

Существенное влияние на уровень ОДС оказывает температура испытания (рисунок 53).

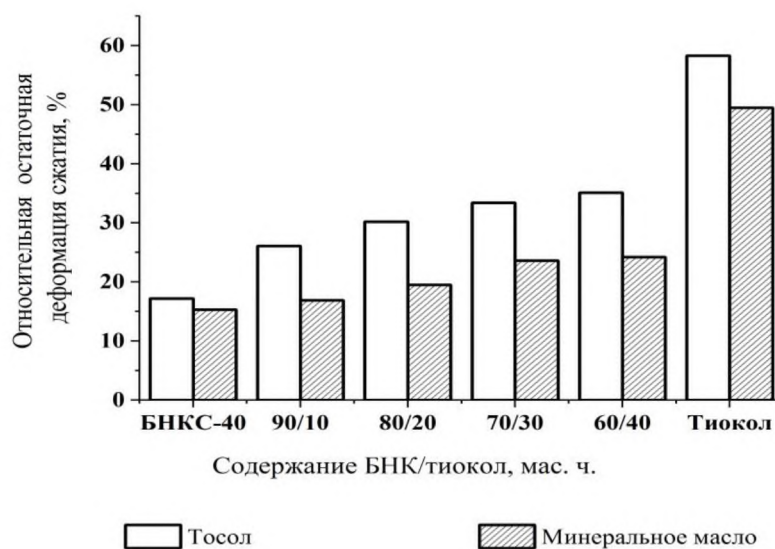


Рисунок 53 – Относительная остаточная деформация сжатия композиций на основе БНК и тиокола в агрессивной среде 70 °С в течение 72 ч (степень деформации 25%)

При экспозиции композиций при повышенной температуре (70°С) значения остаточной деформации сжатия (ОДС) возрастают. Это обусловлено повышением

активности структурирования, которое приводит к фиксации эластомерной матрицы в сжатом состоянии. Наиболее существенный рост накопления остаточной деформации сжатия при повышенной температуре наблюдается в среде тосола.

Высокая сбалансированность топливо-, масло- и термостойкости обеспечивает возможность использовать БНК для широкого круга резинотехнических изделий (РТИ), а именно для машиностроения, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли промышленности.

Высокая термодинамическая гибкость и наличие в основной цепи химически связанной серы сообщает герметикам на основе полисульфидных олигомеров устойчивость к действию топлив, агрессивных сред. В связи с этим, использование тиоколов в составе композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков может улучшить стойкость композиций к действию топлив и масел.

Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние тиокола в композиции в присутствии агрессивных сред при комнатных и повышенных температурах.

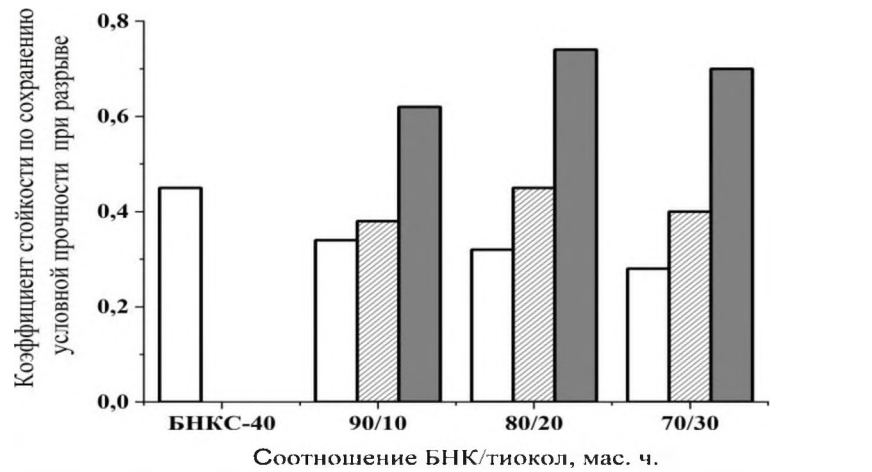
В качестве агрессивных сред были выбраны бензин, минеральное масло и тосол. Стойкость резиновых смесей оценивали по сохранению упруго-прочностных свойств.

На рисунке 54 представлены коэффициенты стойкости в среде бензина АИ-92 при 23°C, в течение 72 часов, по сохранению упруго-прочностных свойств.

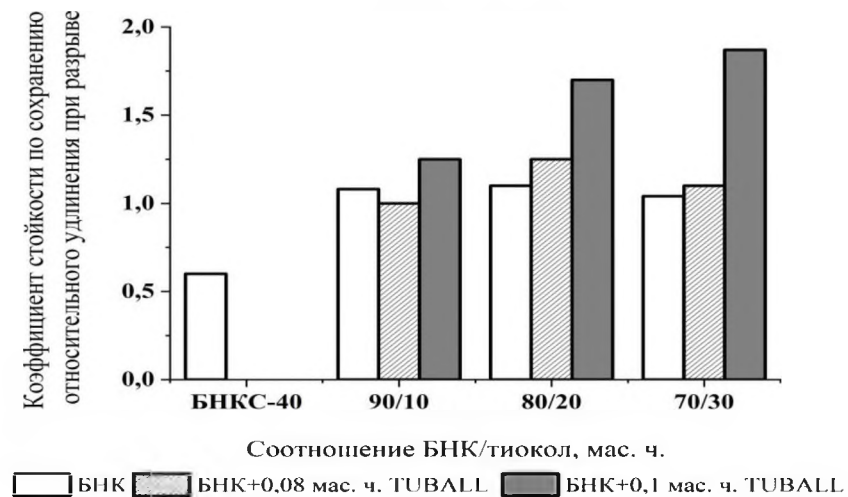
Как видно из рисунка 54, введение углеродных нанотрубок марки TUBALL в резины на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, в количестве 0,1 мас. ч. при экспозиции в бензине приводит к существенному повышению стойкости по сохранению условной прочности при разрыве (более чем 2 раза) (0,6-0,7) и превышает аналогичный показатель для резин не содержащих нанотрубки (0,2-0,3).

Характерно, что для композиций содержащие нанотрубки в концентрации 0,08 мас. ч. данный эффект выражен в гораздо меньшей степени. Увеличение стойкости к бензину для композиций содержащих нанотрубки в данном случае

может быть обусловлено активным взаимодействием на границе раздела между эластомерной фазой композиции и поверхностью нанотрубок.



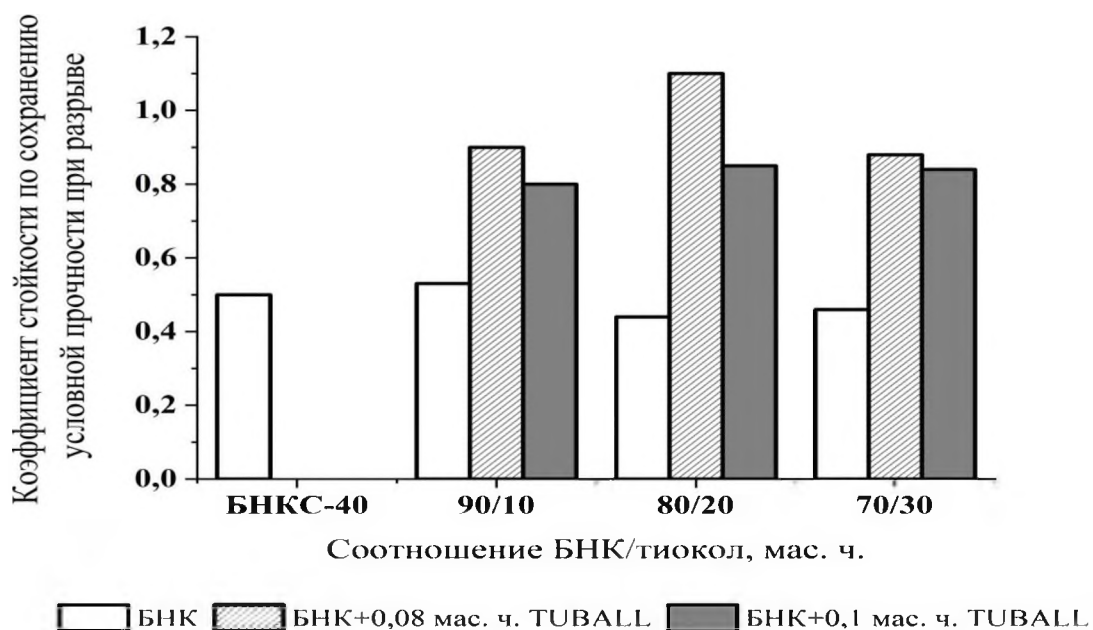
а



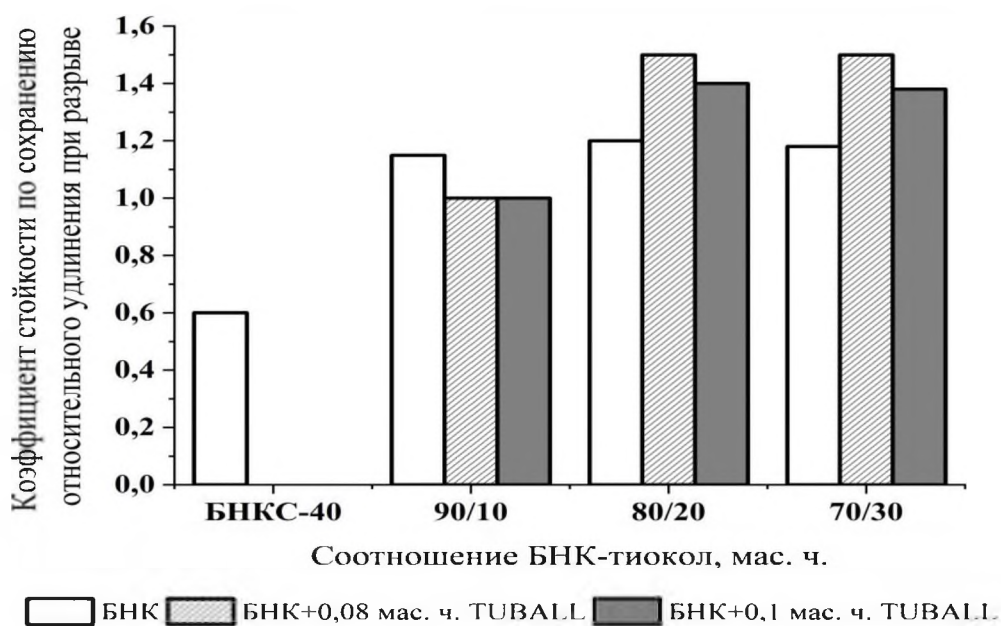
б

Рисунок 54 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств (а – условной прочности при разрыве, б – относительного удлинения при разрыве, среда – бензин, экспозиция при 23 °С в течение 72 часов)

На рисунке 55 представлены данные после выдержки композиций в среде тосола при 23 °С в течение 72 часов.



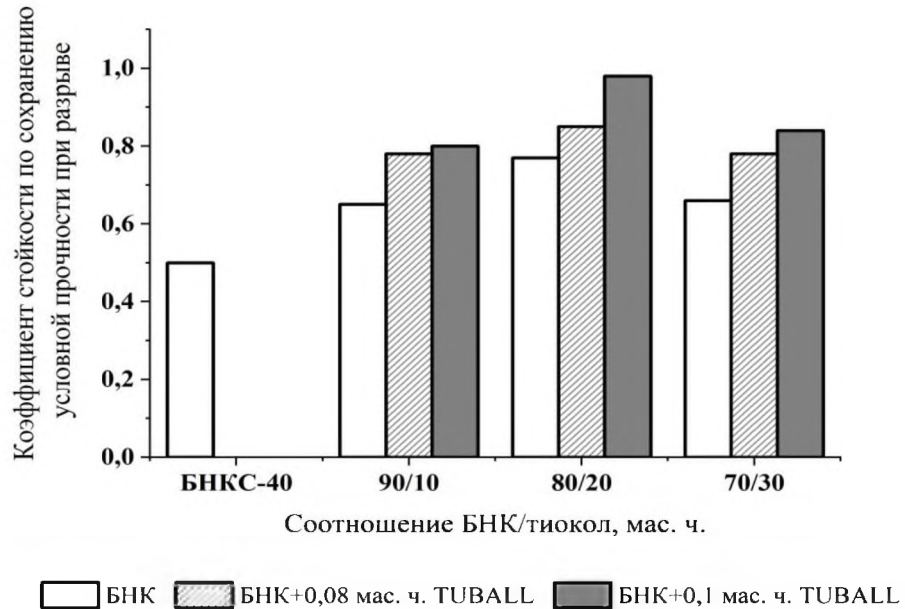
а



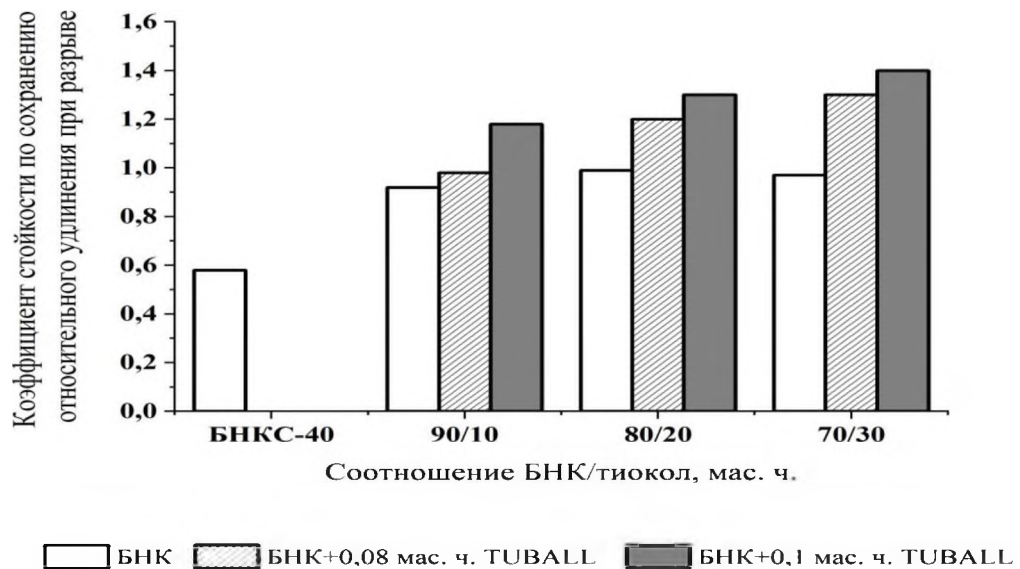
б

Рисунок 55 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств (а – условной прочности при разрыве, б – относительного удлинения при разрыве, среда – тосол, экспозиция при 23 °С в течение 72 часов)

На рисунке 56 представлены данные стойкости композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств в среде минерального масла при 23 °С в течение 72 часов)



а



б

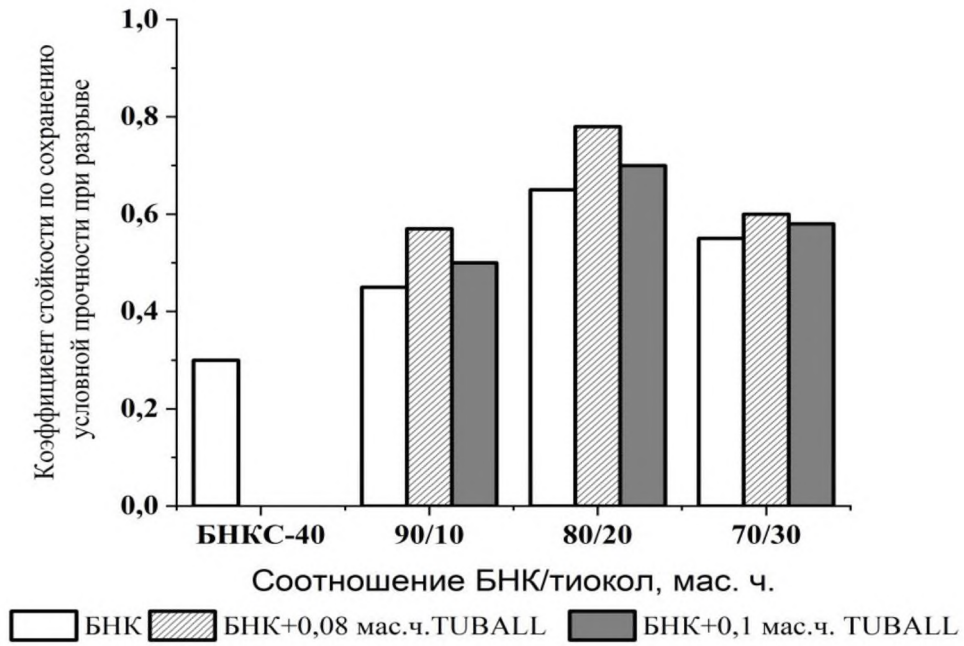
Рисунок 56 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств (а – условной прочности при разрыве, б – относительного удлинения при разрыве, среда – минеральное масло, экспозиция при 23 °С в течение 72 часов)

После выдержки в среде тосола при 23 °С в течение 72 часов (рисунок 56), для резин, содержащих в своем составе нанотрубки, также наблюдается увеличение стойкости по показателю сохранения условной прочности при разрыве (0,8-1,1). Причем для образцов с дозировкой нанотрубок 0,1 мас. ч. характерны более высокие показатели.

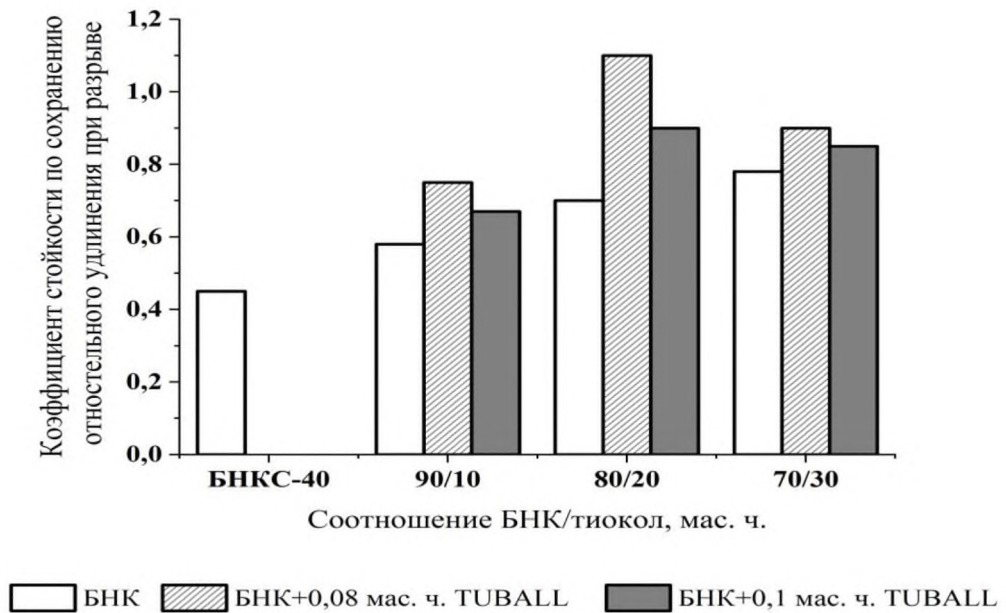
Кроме того, наблюдается повышение стойкости по сохранению условной прочности при разрыве (0,4-0,5), для композиций содержащий тиокол, в сравнении с образцами на основе БНКС-40 (0,3). Следует отметить, что по показателю сохранения относительного удлинения образцы, содержащие нанотрубки, находятся приблизительно на одном уровне с контрольными.

Как видно из рисунка 56, после экспозиции в минеральном масле, образцы содержащие нанотрубки в количестве 0,1 мас. ч. имеют более низкие показатели по сохранению условной прочности при разрыве, по сравнению с контрольными, причем для композиций с содержанием нанотрубок 0,08 мас. ч. данный показатель значительно увеличивается (0,8). Для образцов содержащих нанотрубки показатель относительного удлинения при разрыве после экспозиции в среде масла меняется незначительно (около 1).

На рисунке 57 представлены коэффициенты стойкости по сохранению упруго-прочностных свойств резина на основе БНКС-40/тиокол, модифицированных нанотрубками TUBALL, при экспозиции в среде Тосола, при 70°С, в течение 72 часов.



а



б

Рисунок 57 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств (а – условной прочности при разрыве, б – относительного удлинения при разрыве, среда – тосол, экспозиция при 70 °С в течение 72 часов)

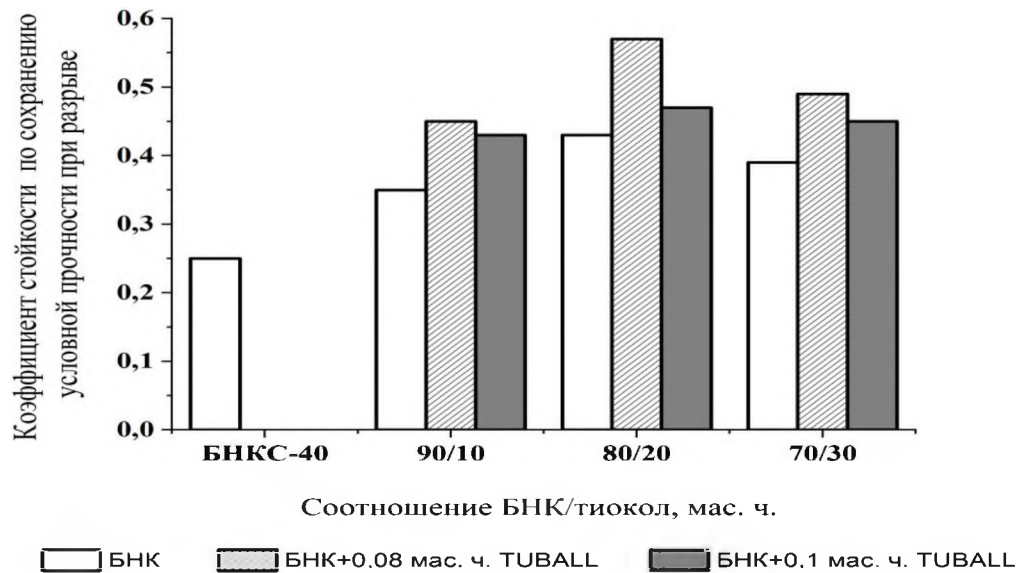
По данным рисунка 57 видно, при экспозиции образцов в среде тосола при повышенной температуре, наблюдается незначительное увеличение прочностных характеристик резин, содержащих в своем составе нанотрубки (коэфф: 0,4-0,8) по

сравнению с резинами на основе смеси БНК и тиокола. Это может быть связано с тем, что повышение стойкости модифицированных нанотрубками композиций, по данным рис. 57, было обусловлено усилением физических адгезионных взаимодействий на границе раздела фаз: эластомер-нанотрубки.

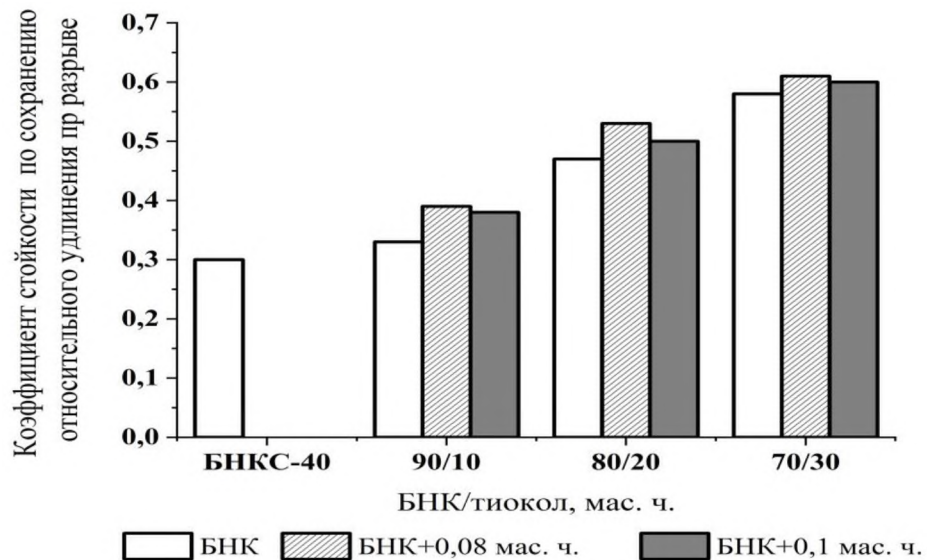
Однако при повышении температуры до 70 °С отмеченные выше взаимодействия нивелируются, причем во всех случаях мы наблюдаем незначительное увеличение стойкости по сохранению условной прочности при разрыве и относительному удлинению, по сравнению с образцами на основе смеси БНКС-40 и тиокола.

На рисунке 58 представлены коэффициенты стойкости по сохранению упруго-прочностных свойств резина на основе БНК/тиокол, модифицированных нанотрубками TUBALL, при экспозиции в среде минерального масла, при 70 °С, в течение 72 часов.

Как видно из данных рисунка 58 композиции, содержащие нанотрубки, имеют значения стойкости, находящиеся на одном уровне с образцом на основе БНК. Добавление в состав композиций нанотрубок приводит к незначительному увеличению показателя по сохранению условной прочности (до 10 %), а по сохранению показателя относительного удлинения при разрыве, образцы, модифицированные нанотрубками, имеют значение коэффициента ниже 0,5, что незначительно выше контрольных образцов на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола.



а



б

Рисунок 58 – Стойкость композиций на основе БНК и тиокола к агрессивным средам по сохранению упруго-прочностных свойств (а – условной прочности при разрыве, б – относительного удлинения при разрыве, среда – минеральное масло, экспозиция при 70 °С в течение 72 часов)

Таким образом, введение нанотрубок в состав резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола позволяет существенно увеличить стойкость к резинам к таким средам как бензин и тосол, однако данный эффект нивелируется при повышенных температурах, поэтому не следует рекомендовать к использованию композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого

тиокола, модифицированные нанотрубками, в изделиях, эксплуатирующихся при повышенных температурах.

3.10. Определение температуры перехода замерзания топологии витримера T_v

Вязкоупругие свойства витримеров определяются не только классической температурой стеклования (T_g), но и температурой замерзания топологии (T_v) [166]. Последний переход является уникальной характеристикой витримеров, которая отличает их не только от термореактивных материалов с постоянными химическими связями, но также и от ковалентных динамических связей (КДС), основанных на диссоциативном механизме обмена поперечными связями.

При нагревании витримеров скорость реакции обмена связями увеличивается в соответствии с законом Аррениуса, позволяя сеткам макроскопически течь в зависимости от температуры и полностью релаксировать напряжения [166]. Поскольку реакции ассоциативного обмена являются термоактивируемыми, то при температурах ниже T_v реакция обмена прекращается, и топология сети практически замораживается. С повышением температуры выше T_v перестройка топологии становится значительно быстрой, и после этого происходит постепенный переход из упругого твердого тела в вязкоупругое жидкое состояние.

Температура перехода замерзания топологии определяется плотностью (обменных) поперечных связей, кинетикой обменной реакции, подвижностью полимерных цепей и количеством реакционноспособных химических функций [167].

В случае витримеров на основе перэтерификации, T_v и температурный диапазон перехода часто контролируются природой и содержанием подходящего катализатора [168].

В настоящее время наиболее распространенными методами, используемыми для оценки T_v витримеров, являются эксперименты по релаксации напряжения, дилатометрии и ползучести. Все эти техники основаны на приложении внешней силы.

Дальнейшее совершенствование существующих методов анализа и разработка новых для получения более детального понимания динамики витримеров, особенно в отношении внутренних свойств, по-прежнему представляет большой интерес [169].

Эксперименты для определения температуры перехода замерзания топологии T_v определяли при помощи сжатия на динамическом механическом анализаторе (ДМА). К образцу была приложена постоянная сила при нагреве с постоянной скоростью.

На рисунке 59 показано изменение деформации материала от температуры.

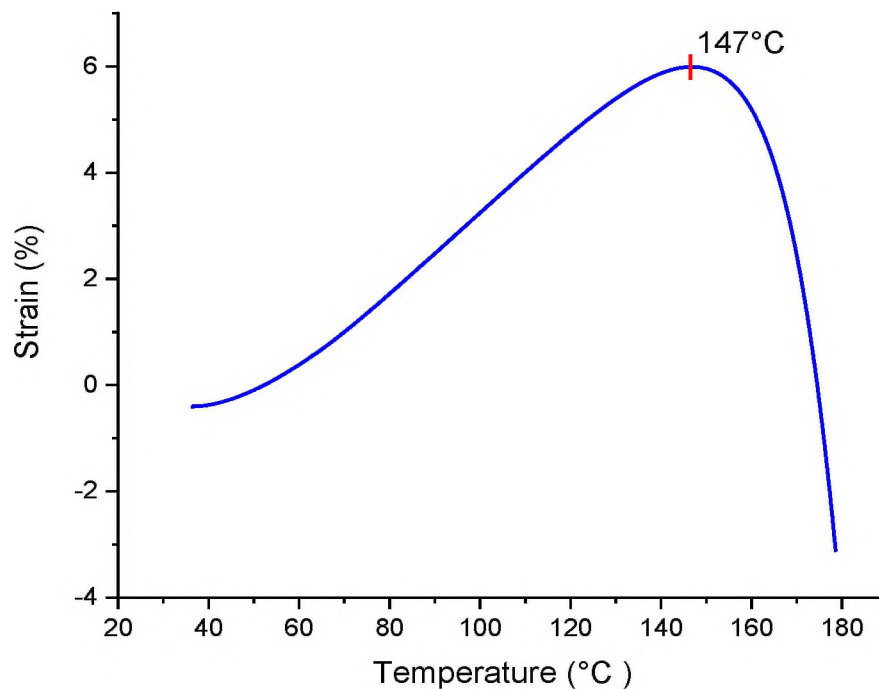


Рисунок 59 – Зависимость изменения деформации витримера на основе тиокола марки НВБ – 2 от температуры

Из рисунка 59 видно, что при достижении температуры выше 147°C происходит резкое изменение деформации, что свидетельствует о переходе образца из упругого твердого тела в вязкоупругое жидкое состояние.

Таким образом, для витримера на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола температура перехода замерзания топологии T_v составляет 147 °С.

3.11. Определение энергии активации релаксации

Динамические свойства витримера на основе БНК и жидкого тиокола изучали с помощью испытаний на релаксацию напряжений. На рисунке 60 приведены кривые релаксации напряжений в диапазоне температур от 150 до 170 °С (указанный температурный диапазон позволил наблюдать релаксацию от 100 секунд до 40 минут).

Из рисунка 60 видно, что витример на основе жидкого тиокола марки НВБ-2 демонстрирует явную релаксацию напряжений при нагревании. Время релаксации и соответствующий нормированный модуль релаксации уменьшаются с ростом температуры. При повышении температуры выше T_v происходит переход от упругого твердого тела к вязкоупругой жидкости. Вязкость постепенно уменьшается с температурой и подчиняется закону Аррениуса.

Время релаксации (τ) при данной температуре определяется как время, за которое модуль релаксации достигает $1/e = 0,37$ от своего начального значения, согласно вязкоупругой модели Максвелла для вязкоупругих жидкостей [170].

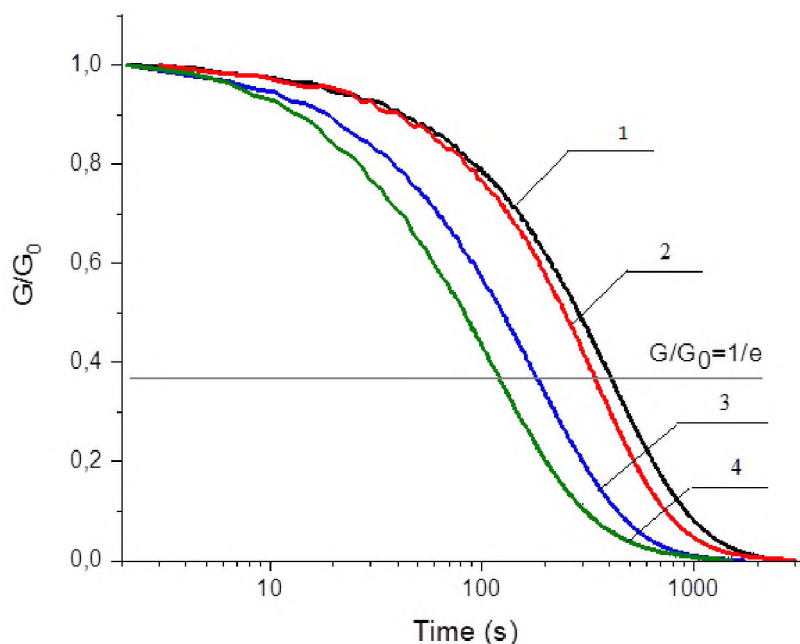


Рисунок 60 – Кривые релаксации напряжений при различных температурах, где 1 – 150 °C, 2 – 155 °C, 3 – 160 °C, 4 – 170 °C

Поскольку релаксация напряжений витримеров зависит от реакций обмена между динамическими связями [171], энергия активации (E_a) может быть определена по закону Аррениуса [172]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15),$$

где τ – время релаксации; τ_0 – характерное время релаксации; E_a – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура.

В таблице 31 представлены параметры для определения энергии активации релаксации (E_a).

Таблица 31 – Параметры для определения энергии активации релаксации

Температура (T), °C	Параметры для определения энергии активации релаксации			
	T, K	1000/T, K ⁻¹	τ , с	ln τ , с
150	423	2,36	407,55	6,01
155	428	2,34	361,15	5,89
160	433	2,31	181,22	5,20
170	443	2,26	120,60	4,79

На рисунке 61 представлена линейная аппроксимация зависимости времени релаксации от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса для определения энергии активации релаксации.

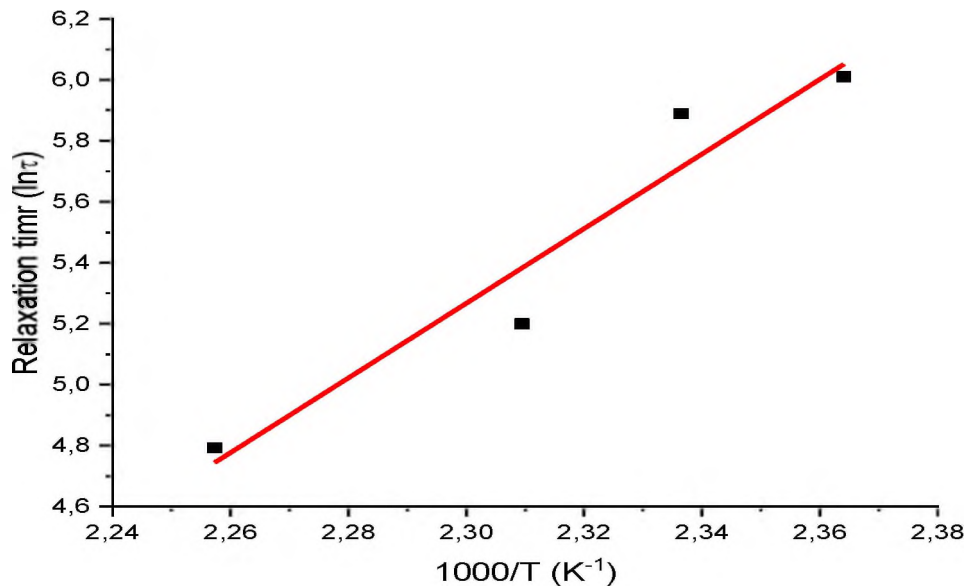


Рисунок 61 – Линейная аппроксимация зависимости времени релаксации от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса для определения энергии активации релаксации

Энергия активации релаксации может быть рассчитана при преобразовании уравнения (15) к виду (16).

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Рассчитанная энергия активации релаксации для витримера на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола составляет 98 кДж/моль. В таблице 32 приведены характерные параметры витримера на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола для дальнейшего сравнения с другими витримерами.

Таблица 32 – Характерные параметры витримера на основе тиокола и бутадиен-нитрильного каучука

Параметр	Значение
$T_v, ^\circ\text{C}$	147
$E_a, \text{кДж/моль}$	98
$\ln \tau_0, \text{с}$	4,49

Данные из таблицы 32 могут быть использованы для количественного сравнения параметров различных витримеров.

Была отработана методика оценки параметров витримерного течения на примере витримера на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола. Определены температура перехода замедления топологии витримера и параметры энергии активации термически инициируемого перестроения динамических связей.

3.12. Демонстрация эффекта самовосстановления композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола

После повреждения традиционные эластомерные материалы не могут восстановить свою целостность. Включение динамических сеток по механизму дисульфидных связей является решением этой проблемы. Для того, чтобы восстановить небольшие повреждения, такие как царапины или трещины, необходимо нагреть поврежденный образец, чтобы вызвать размягчение матрицы и обменную реакцию дисульфидных связей для восстановления поврежденной поверхности.

В качестве доказательства на поверхность образца были нанесены порезы. На рисунке 62 показан образец с поврежденной поверхностью.



Рисунок 62 – Образец с поврежденной поверхностью

После чего образец поместили в печь на 2 часа при температуре 170 °С и приложили давление в 28,4 кПа. На рисунке 63 продемонстрирован образец после термической обработки с восстановившейся поверхностью.



Рисунок 63 – Образец с восстановившейся поверхностью

На рисунке 63 видно, что порезы, нанесенные на поверхность, исчезли, и образец полностью восстановился за 2 часа.

Также для того, чтобы продемонстрировать свойства самовосстановления витримера образец был разрезан на мелкие кусочки. На рисунке 64 показан измельченный образец витримера.



Рисунок 64 – Измельченный образец витримера

Измельченный образец был спрессован в пресс-форме при помощи струбцины (рисунок 65).



Рисунок 65 – Прессование измельченного образца в пресс-форме

После чего образец также поместили в печь на 2 часа при температуре 170 °С. На рисунке 66 представлен восстановившийся образец витримера после термической обработки.

Из рисунка 66 видно, что измельченный образец витримера на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола полностью восстановил свою структуру под воздействием давления прессования и температуры. Тем самым был подтвержден эффект самовосстановления витримера на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола с динамической сеткой, основанной на механизме дисульфидных связей.



Рисунок 66 – Восстановившийся образец витримера

3.13. Разработка композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука герметизирующего назначения

Как известно, БНК имеют неудовлетворительные технологические свойства за счет присущей данным каучукам жесткости. Решением данной проблемы явилась модификация композиций на основе БНК жидким тиоколом.

Данный подход позволяет снизить энергетические затраты при переработке за счет «эластифицирующего» и пластифицирующего действия тиокола (температура стеклования в двухфазной смеси снижается максимально на 7 °С относительно БНК).

Преимуществом данных композиций является возможность варьирования свойств материала и области применения в зависимости от содержания тиокола в

композиции на основе БНК и температуры вулканизации. Данные композиции могут быть использованы в качестве уплотнительного материала и обкладочной резиновой смеси для гуммирования деталей и материалов, имеющих непосредственный контакт с топливом и маслами.

В результате выполненной работы мы получили композицию на основе смеси БНК марки БНКС-40АМН и тиокола. Разработанная герметизирующая композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука представляет собой резиновую смесь.

Вулканизация проходит при температуре 150 °С в течение 30 минут.

В качестве вулканизирующей группы были использованы *n*-хинондиоксिम (*n*ХДО) в сочетании с диоксидом марганца в соотношении 3:6; адгезионная добавка канифоль – 5 мас. ч.

В предыдущих исследованиях было показано, что наилучшим комплексом свойств обладают композиции на основе БНК, наполненные техническим углеродом при соотношении БНК/тиокол – 80/20.

Так как наилучшим комплексом свойств обладают композиции на основе БНК, наполненные техническим углеродом при соотношении БНК/тиокол – 80/20, именно данную композицию сравнили с коммерческими аналогами на основе БНК серной вулканизации.

Была выпущена опытная партия данной герметизирующей композиции на основе смеси БНК марки БНКС-40АМН и тиокола марки НВБ-2.

Результаты испытаний опытной партии композиции (таблица 33) позволяют рекомендовать ее в качестве уплотнительного материала герметизирующего назначения к стальным субстратам и материалам на основе бутадиен-нитрильного каучука, эксплуатирующие в среде масла и топлива.

Таблица 33 – Основные технические характеристики разработанной герметизирующей композиции на основе БНК в сравнении с коммерческими аналогами

Показатели	Разработанная композиция	Резиновая смесь НО-68-1 НТА ТУ 38 0051166-2015	Резиновая смесь 3825 НТА ТУ 38 0051166-2015
Условная прочность при растяжении, МПа	16	8,8	10,8
Относительное удлинение при разрыве, %	300	250	140
Твердость по Шору А, усл. ед.	80	55-67	80-92
ОДС, % (минеральное масло), Т=23°C, t=72 ч	17	32	35
ОДС, % (тосол) Т=23°C, t=72 ч	12	27	24
ОДС, % (бензин), Т=23°C, t=72 ч	13	28	27
Адгезионная прочность при отрыве, МПа (сталь)	0,8	-	-

Как следует из данных таблицы 33, предлагаемый материал по ряду физико-механических характеристик и ОДС превосходит коммерческие аналоги. Испытания выполнены Центром испытаний и разработки методик ООО «Сибур Полилаб» (см. приложение А).

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты проведенных научных исследований показали возможность и эффективность модификации композиций на основе БНК жидком тиоколом.

Данное обстоятельство предоставляет возможность подобным образом и в дальнейшем регулировать свойства композиций на основе БНК.

Это позволит расширить область применения полученных композиционных материалов, а также снизит энергетическую нагрузку на производство при сохранении эксплуатационных свойств получаемых материалов.

Таким образом, модификация БНК жидким тиоколом является одним из перспективных направлений при разработке и получении материалов герметизирующего назначения, обладающих свойствами адгезивов, «чувствительных к давлению».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что введение тиокола в БНК приводит к значительному снижению вязкости по сравнению с аналогичной композицией, содержащей традиционный пластификатор (дибутилфталат). Данный факт положителен с точки зрения переработки предлагаемых материалов, так как приведет к уменьшению износа технологического оборудования и снижению энергетической нагрузки. При этом температура стеклования материала снижается максимально на 7 °С. Это свидетельствует о том, что тиокол в данных композициях выступает не только в роли мягчителя, но и обладает пластифицирующим действием.

2. Введение тиокола в БНК приводит к росту скорости вулканизации композиций в диапазоне температур 100-150 °С. При более низких температурах наблюдается замедление вулканизации содержащих тиокол композиций по отношению к исходным. Выбор режима вулканизации определяется в соответствии с технологическими требованиями и назначением материала.

3. Наилучшими упруго-прочностными свойствами, термостабильностью, показателем относительной остаточной деформации в среде тосола, минерального масла и бензина обладают наполненные техническим углеродом композиции, вулканизованные при 140 °С и содержащие 20-30 мас. ч. тиокола на 100 мас. ч. БНК.

4. Показано, что материалы на основе смесей БНК и тиокола способны к самовосстановлению.

5. При введении тиокола в БНК возрастает адгезионная прочность композиций к различным субстратам, независимо от их природы (сталь, дюралюминий, резина) и способа оценки показателя (нормальный отрыв, сдвиг, отслаивание). Установлено влияние добавок (канифоль, смолы, углеродные нанотрубки и др.) на адгезионные свойства исследуемых материалов. Максимальные показатели имеют композиции, содержащие 30 мас. ч. тиокола и 5

мас. ч., канифоли. Адгезионная связь для систем на основе смесей «БНК-жидкий тиокол» формируется по механизму, характерному для адгезивов, чувствительных к давлению.

6. Разработанные композиции по результатам испытаний материала на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40АМН и тиокола марки НВБ-2 в Центре испытаний и разработки методик ООО «Сибур Полилаб» в сравнении с коммерческими маслобензостойкими материалами могут быть рекомендованы в качестве уплотнительных и герметизирующих изделий, так как по адгезионным и ряду упруго-прочностных свойств превосходят коммерческие аналоги.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БНК	бутадиен-нитрильный каучук
НГ	нитрильные группы
ПСО	полисульфидные олигомеры
усл. ед.	условных единиц
мас. ч.	массовая часть
СК	синтетический каучук
РТИ	резинотехнические изделия
УНТ	углеродные нанотрубки
ОСНТ	одностенные нанотрубки
ЭНК	эпоксидированный натуральный каучук
БНЛК	акрилонитрил-бутадиен-лигнинный каучук
ПДК	пирогенный диоксид кремния
ПВХ	поливинилхлорид
ТПВ	термопластичный вулканизат
АВ	арамидные волокна
ПА	полиамидные
ТУ	технический углерод
НК	натуральный каучук
<i>п</i> ХДО	пара-хинондиоксим
ДБФ	дибутилфталат
ДМА	динамический механический анализ
$\nu_{\text{хим}}$	плотность химически сшитых цепей сетки
M_c	молекулярная масса между соседними узлами сетки
T_v	температура перехода замерзания топологии витримера
$\sigma_{\text{разр}}$	условное напряжение при разрыве
$\sigma_{100\%}$	условное напряжение при 100 % удлинении
$\epsilon_{\text{отн}}$	относительное удлинение

T	время релаксации
τ_0	характерное время релаксации
E_a	энергия активации релаксации
R	газовая постоянная
T_{pc}	температура реакционной способности
$\operatorname{tg} \delta$	тангенс угла механических потерь
E''	модуль потерь
E'	модуль упругости

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайкун, А. М. Эластомерные материалы для применения в топливных и масляных системах (обзор) / А. М. Чайкун, Е. В. Алифанов, И. С. Наумов // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2018. – №3-4 (30). – С. 50-60.
2. Котова С. В. Адгезионные композиции холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука: дисс. канд. тех. наук: 05.17.06 / Котова Светлана Владимировна. – Москва, 2009. – 149 с.
3. Чайкун, А. М. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / А. М. Чайкун, О. А. Елисеев, И. С. Наумов, М. А. Венедиктов // Труды ВИАМ. – 2013. – №12. – С. 1–10.
4. Шашок, Ж. С. Пластифицирующие добавки в эластомерных композициях (обзор). / Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс // Полимерные материалы и технологии. – т.4. – №3. – 2018. – С. 6–25
5. Аверко-Антонович, Л. А. К изучению механизма процесса окисления полисульфидного олигомера бихроматом натрия / Л. А. Аверко-Антонович, В. Е. Рубанов, Л. И. Климова // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 1977. – т.19. – №7. – С. 1593–1598.
6. Аверко-Антонович, Л. А. Модификация жидких тиоколов фенолоформальдегидными смолами / Л. А. Аверко-Антонович, Т. З. Мухутдинова, П. А. Кирпичников // Каучук и резина. – 1975. – №4. – С. 18–20.
7. Поликарпов, А. П. Совулканизация полисульфидных и изоцианатсодержащих олигомеров / А. П. Поликарпов, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович, Р. А. Смыслова // Химия и технология элементоорганич. соед. и полимеров. – Казань: КХТИ. – 1984. – С. 61–64.
8. Мухутдинова, Т. З. Влияние типа вулканизирующего агента на эффективность сшивания жидкого тиокола / Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович // Каучук и резина. – 1971. – №12. – С.10-13

9. Нефедьев, Е. С. Оценка стабильности промышленных герметизирующих паст / Е. С. Нефедьев, Ю. Н. Хакимуллин, А. П. Поликарпов, Л. А. Аверко-Антонович // Изв. ВУЗов. – 1986. – т. 29. – №1. – С. 97–100.
10. Аверко-Антонович, Л. А. Изучение вулканизации полисульфидных каучуков методом ЯМР / Л. А. Аверко-Антонович, Т. З. Мухутдинова, В. С. Минкин, В. Н. Ястребов // Высокомолек. соедин. – 1974. – т. 16А. – №8. – С. 1709–1713.
11. Аверко-Антонович, Л. А. Изучение особенностей вулканизации жидкого тиокола бихроматом натрия методом релаксации напряжений / Л. А. Аверко-Антонович, Т. З. Мухутдинова // Известия высших учебных заведений. – 1976. – №1. – С. 164.
12. Аверко-Антонович, Л. А. Модификация тиоколовых герметиков продуктами сополимеризации стирола и полисульфидов / Л. А. Аверко-Антонович, Ф. Г. Нигматуллина, А. П. Леконцева, Ю. Н. Хакимуллин // Каучук и резина. – 1985. – №11. – С. 46–47.
13. Нефедьев, Е. С. Оценка стабильности промышленных герметизирующих паст / Е. С. Нефедьев, Ю. Н. Хакимуллин, А. П. Поликарпов, Л. А. Аверко-Антонович // Известия высших учебных заведений. – 1986. – т. 29. – №1. – С. 97–100.
14. Аверко-Антонович, Л. А. Модификация тиоколовых герметиков некоторыми ненасыщенными соединениями / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Г. В. Романова // Труды КХТИ. – 1969. – №40. – ч.2. – С. 54 – 62.
15. Курбангалеева, А. Р. Влияние наполнителей на свойства тиоколовых герметиков / А. Р. Курбангалеева, И. А. Петлин, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского техн. ун-та. – 2011 – №18. – С. 86–89.
16. Курбангалеева, А. Р. Структура и свойства тиоколовых герметиков, модифицированных органосиланами / А. Р. Курбангалеева, А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин // Журнал Прикладной Химии. – т. 85. – №3. – 2012. – С. 460–464.
17. Сабилов, И. И. Отверждающиеся герметики на основе жидкого тиокола с улучшенными электропроводящими свойствами / И. И. Сабилов, Г. Р.

Гиматдинов, Ю. Н. Хакимуллин, Е. С. Нефедьев // Вестник Казанского техн. ун-та. – 2017. – т. 20. – №1. – С. 18-19.

18. Хакимуллин, Ю. Н. Отверждение и модификация полисульфидных олигомеров: структура, свойства и области применения вулканизаторов / Ю. Н. Хакимуллин, В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев, Н. А. Новаков, А. В. Нистратов, В. И. Фролова // Известия ВолгГТУ. – 2007. – С. 5-21.

19. Ушмарин, Н. Ф. Новые технологически активные добавки для резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов // Каучук и резина. – 2009. – №3. – С. 26-29.

20. Ушмарин, Н. Ф. Морозостойкая резина на основе комбинации бутадиен-нитрильного и гидриновых каучуков / Н. Ф. Ушмарин, Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов // Известия высших учебных заведений. – т. 60. – №8 – 2017.- С. 60-64.

21. Макаров, Т. В. Особенности вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука в присутствии динитрозогенерирующих систем / Т. В. Макаров, И. И. Муфлиханов, С. И. Вольфсон // Каучук и резина – 2010 – №3. – С. 17-19.

22. Макаров, Т. В. Получение, свойства и применение клеевых композиций холодной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука / Т. В. Макаров, О. Р. Ключников, И. И. Муфлиханов, С. И. Вольфсон // Тезисы докладов II Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010». – Москва, 2010. – С. 408-410.

23. Макаров, Т. В. Особенности термодеструкции резин на основе бутадиен-нитрильных эластомеров, вулканизованных динитрозогенерирующими системами / Т. В. Макаров, И. И. Муфлиханов, С. И. Вольфсон, А. Р. Галимзянова, В. А. Быльев, К. Н. Слободкина // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, 2010. – С. 135–137.

24. Ворончихин, В. Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин / В. Д. Ворончихин, К. А. Дубков, Д. П. Иванов, С. В.

Семиколенов, Д. В. Ершов, И. А. Ильин, Г. И. Панов // Каучук и резина. – 2009. – №5. – С. 25–28.

25. Ворончихин, В. Д. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. Ч. 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / В. Д. Ворончихин, К. А. Дубков, С. В. Семиколенов, Д. П. Иванов, И. А. Ильин // Каучук и резина. – 2011. – №1. – С. 4-7.

26. Ахмедгораева, А. Р. Отверждаемые герметики на основе бутадиен-нитрильного каучука / А. Р. Ахмедгораева, Р. Ю. Галимзянова, В. Г. Хозин, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник технологического университета. – 2022. – т. 25. – №12. – С. 41-45.

27. Ахмедгораева, А. Р. Неотверждаемые герметики на основе бутадиен-нитрильного каучука / А. Р. Ахмедгораева, Р. Ю. Галимзянова, В. Г. Хозин, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник технологического университета. – 2019. – т. 22. – №7. – С. 27-33.

28. Вильнав, Ж.-Ж. Клеевые соединения / Ж.-Ж. Вильнав. – Москва: Техносфера, 2007. – 384 с.

29. Смылова, Р. А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков / Р. А. Смылова, С. В. Котлярова. – Москва: Химия, 1976. – 72 с.

30. Заикин, А. Е. Полимерные ленты с клеевым слоем для антикоррозионной изоляции трубопроводов / А. Е. Заикин, С. И. Софьина, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №6. – С. 98 – 112.

31. Patent 4581092 US. Performed adhesive compositions: fil.: 04.06.84; publ. 04.08.86. / Stephen A. Westley. – P.6

32. Минибаева, Л. А. Влияние природы и содержания карбоната кальция на деформационно-прочностные свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука / Л. А. Минибаева, Л. И. Муртазина, Р. Ю. Галимзянова. Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №9 – С. 105 – 107.

33. Лисаневич, М.С. Термопластичные герметики отверждающего типа на основе бутилкаучука и сополимера этилена с винилацетатом / М. С. Лисаневич, Р. Ю. Галимзянова, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – №4. – С. 9-12.
34. Брык, Я. А. Исследование морозостойкости авиационных герметиков / Я. А. Брык, Д. Н. Смирнов // Труды ВИАМ. – 2018. – №1(61). – С.73-81.
35. Зайцева, Е. И. Новые полисульфидные герметики для авиационной промышленности / Е. И. Зайцева, А. А. Донской // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – №3. – С. 18-23.
36. Чайкун, А. М. Резиновые уплотнительные материалы (обзор) / А. М. Чайкун, И. С. Наумов, Е. В. Алифанов // Труды ВИАМ – №1(49). – 2017. – С. 99-106.
37. Муртазина, Л. И. Влияние карбоната кальция на свойства неотверждаемых герметиков на основе этиленпропилендиенового каучука / Л.И. Муртазина, А. Р. Гарифуллин, И. А. Никульцев, Р. Р. Фатхуллин, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – №1. – С. 21-25.
38. Муртазина, Л. И. Неотверждаемые герметики высокого наполнения на основе этиленпропилендиенового каучука / Л.И. Муртазина, А. Р. Гарифуллин, И. А. Никульцев, Р. Р. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин / Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №24 – С. 71-73.
39. Имамутдинов, И. В. Герметики на основе эластомеров / И. В. Имамутдинов, Р. Р. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №18 – С. 69-74.
40. Большой справочник резинщика Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под. ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 735 с.
41. Большой справочник резинщика Ч. 2. Резина и резинотехнические изделия / Под. ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.

42. Галимзянова, Р. Ю. Влияние углеводородных смол на свойства термоплавких адгезивов на основе полиизобутилена / Р. Ю. Галимзянова, Е. М. Репина, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2024. – № 7 – С. 7–11.

43. Лисаневич, М. С. Влияние нефтеполимерных смол и асфальтено-смолистых веществ на свойства герметиков на основе бутилкаучука // М. С. Лисаневич, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2020. – № 1 – С. 14-17.

44. Ахмедгораева, А. Р. Влияние наполнителей на свойства не отверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука / А. Р. Ахмедгораева, А. А. Стыценов, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №11. – С.14-18.

46. Табельчук, Е. А. Влияние наполнителей на свойства силиконовых герметиков / Е. А. Табельчук, А. С. Зимина, А. И. Хакимова, А. Р. Курбангалеева, П. В. Пономарев, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2019. – № 10– С. 96-100.

47. Аббязова, В. В. Влияние карбоната кальция различной дисперсности на реологические и физико-механические свойства полиуретановых герметиков / В. В. Аббязова, А. Р. Курбангалеева, А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №7– С. 86-89.

48. Davydova, M. L. Modification of scaling rubber-based nitrile butadiene rubber by thermoexpanded graphite / M. L. Davydova, M. D. Sokolova, A. R. Haldeeva, A. A. Djakanov // Journal of Friction and Wear. – 2015. – V. 36. – P. 23-28.

49. Czakaj, J. The influence of monofunctional silanes on the mechanical and rheological properties of hot melt butyl rubber sealants / J. Czakaj, B. Sztorch, D. Pakula, R. E. Przekop // Applied Sciences. – 2025. – V. 3 – №15 – P. 1105.

50. Liu, J. S. Investigation of effect of additives on adhesive properties of silicone rubbers sealant / J. S. Liu, S. P. Wu, Y. X. Mi // Key Engineering Materials. – 2009. – V. 417-418. – P. 437-440.

51. Нестерова, Л. А. Свойства и особенности переработки бутадиен-нитрильных каучуков, полученных с различными эмульгаторами: дис... канд. техн. наук: 05.17.06 / Нестерова Людмила Алексеевна. – Москва, 2004. – 186 с.
52. Аверко-Антонович Л. А. Химия и технология синтетического каучука / Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, И. М. Давлетбаева. – Москва, КомуС, 2008. – 357 с.
53. Муфлиханов, И. И. Клеевые композиции низкотемпературной вулканизации на основе бутадиен-нитрильных эластомеров: дис. ... канд. тех. наук :05.17.06 / Муфлиханов Искандер Ильдарович. – Казань, 2011. – 125 с.
54. Котова, С. В. Особенности современного рынка бутадиен-нитрильных каучуков / С. В. Котова, С. И. Михайлова, А. А. Фомина // Каучук и резина. – 2012. – № 6 – С. 33-35.
55. Сандалов, С. И. Разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов пакеров: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06 / Сандалов Сергей Иванович – Чебоксары, 2014. – 202 с.
56. Ключников, Я. О. Механизм первичных актов С-нитрозной вулканизации непредельных каучуков: дис... канд. хим. наук: 05.17. 06 / Ключников Ярослав Олегович. – Казань, 2012. – 138 с.
57. Ильин, В. М. Производство бутадиен-акрилонитрильных каучуков в мире / В. М. Ильин, А. К. Резова // Каучук и резина. – 2013. – №2. – С. 54-61.
58. Боброва, И. И. Разработка резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков нового поколения с улучшенными адгезионными свойствами: дис. ... канд. тех. наук: 2.6.11 / Инна Игоревна Боброва. – Москва, 2024. – 157 с.
59. Lysova G. A. et al. New Nitrilast Butadiene–Acrylonitrile Rubbers, their Properties, and Prospects for their Use in the Production of Mechanical Rubber Goods // International Polymer Science and Technology. – 2001. – V. 28. – №. 2. – P. 17-19.
60. Лжова, Г. А. Новые бутадиен-нитрильные каучуки Нитриласт. Свойства и перспективы их освоения в производстве РТИ. / Г. А. Лжова, М. А. Овсянникова, Ю. Л. Морозов. // Каучук и резина. –2000. – №4. – С. 35.

61. Гусев, Ю. К. Каучуки эмульсионной полимеризации. Состояние производства в Российской Федерации и научно-исследовательские работы Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» / Ю. К. Гусев // Каучук и резина. – 2009. – №2. – С. 2-9.

62. Хорева, Е. А. Исследование гидрированного бутадиен-нитрильного каучука отечественного производства со сроком хранения 30 лет / Е. А. Хорева, С. Я. Ходакова, Н. А. Третьякова, С. П. Бобров // Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технологии, Москва, 28 – 1 июня 2018 года. – Москва: ООО «НИЦ «НИИШП», 2018. – С. 117-121.

63. Перухина, Н. Н. Получение и применение гидрированных полимеров (обзор) / Н. Н. Петрухина, М. А. Голубева, А. Л. Максимова // Журнал Прикладной Химии. – 2019. – т. 92. – № 6. – С. 683-702

64. Роднянский, Д. А. Изучение условий получения и свойств тройных сополимеров бутадиена, акрилонитрила и винилиденхлорида / А. Н. Юрьев, В. Н. Папков, Т. И. Игуменова // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2023. – №1. – С. 27–31.

65. Технология резиновых изделий: учебное пособие / сост.: Т. Б. Минигалиев, В. П. Дорожкин. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 236 с.

66. Чайкун, А. М. Исследование топливостойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, изготовленных с применением эмульгаторов различных типов / А. М. Чайкун, М. А. Венедиктова, О. А. Елисеева, И. С. Наумов // Труды ВИАМ. – 2017. – №8. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=700.

67. Слободкина, К. Н. Современные тенденции в области разработки адгезионных и герметизирующих композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука (обзор) / К. Н. Слободкина, Х. С. Абзальдинов, К. Б. Вернигоров, В. И. Машуков, А. С. Зиганшина, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии – 2025. - №8 – С.16-21. **(K1)**.

68. Kanbargi, N. A renewable lignin-based thermoplastic adhesive for steel joining / N. Kanbargi, D. Hoskins, S. Gupta, Z. Yu, Y. Shin, Y. Qiao, D. R. Merkel, Ch. C. Bowland, N. Labbe, K. L. Simmons, A. K. Naskar / *European Polymer Journal*. – V 189. – 2023. – P. 111981.

69. Patent US 1513841. Adhesive tape featuring adhesive with continuous polymer phase: № 10308845; fil: 26.04.2016; publ: 04.07.2019 / Ch. Schuh, K. Keite-Telgenbuscher, Ch. Gabert, M. Bai. – P. 16.

70. Alekhin, A. K. Improving the adhesive properties of adhesives based on a mixture of nitrile butadiene and chlorinated rubbers with metal chelates / A. K. Alekhin, L. R. Lyusova, Yu. A. Naumova, S. V. Kotova, T. V. Monakhova // *Polymer Science, Series D*. – 2020. – V. 13. – № 1. – P. 26-30.

71. Akhmedgoraeva, A.R. Nonhardening sealants based on modified nitrile butadiene rubber / A. A. Sultanov, R. Yu. Galimzyanova, Yu. N. Khakimullin // *Polymer Science, Series D*. – 2022. – V. 15. – № 3. – P. 379-383.

72. Patent WO2020/127351A1. Process for producing a pressure-sensitive adhesive based on acrylonitrile-butadiene rubber and adhesive tape comprising said adhesive: fil: 17.12.2019; pub. 25.06.2020 / Schonrock, C. Lim, Y. Tep. – P. 48.

73. Yue, P. Cellulose nanofibers reinforced carboxylated nitrile butadiene rubber coatings for improved corrosion protection of mild steel / P. Yue, Y. Zhang, Z. Ullah, M. Zhang, T. Zhao, P. Liu, F. Peng, L. Yang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2025 – V. 296. – P. 139472.

74. Poh, B. T. Effect of zinc oxide on the viscosity and adhesion property of epoxidized natural rubber/acrylonitrile-butadiene rubber-based pressure-sensitive adhesives / B. T. Poh, N. H. Suid // *Journal of Vinyl and Additive Technology* – 2016. – V. 22 – №. 4 – P. 410-414.

75. Yu, Z. Acrylonitrile-butadiene-lignin thermoplastic rubber adhesive for enhanced metal-to-metal joining / Z. Yu, N. Kanbargi, S. Gupta, Y. Shin, Y. Qiao, Ch. C. Bowland, D. R. Merkel, K. L. Simmons, A. K. Naskar // *Polymer Composites*. – 2024. – V. 45. – №. 8. – P. 7178-7190.

76. Akhmedgoraeva, A. R. The effect of fillers on the properties of uncured sealants based on nitrile butadiene rubber / A. R. Akhmedgoraeva, A. A. Stytsenkov, R. Yu. Galimzyanova, Yu. N. Khakimullin // *Polymer Science, Series D*. – 2021. – V. 14. – № 2. – P. 213-217.

77. Ambilkar, Sh. C. Precise role of zirconia to boost up the mechanical, thermal, viscoelastic, dielectric, and chemical resistance properties of natural rubber-nitrile rubber blend / Sh. C. Ambilkar, B. P. Kapgate, A. Das, S. Mandal, P. K. Maji, Sh. Singh, R. Kasilingam, R. S. Gedam, Ch. Das, // *European Polymer Journal*. – 2023. – V. 194. – P. 112163.

78. Bawadukji, N. A Formulation, preparation, and mechanical characterization of nitrile-butadiene rubber (NBR) composites / N. A. Bawadukji, R. Jabra // *Material Science: An Indian Journal*. – 2017. – V. 15. – № 1. – P. 116.

79. Кондрашов, С. В. Физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ (обзор) / С. В. Кондрашов, К. А. Шашков, О. В. Попков, Л. В. Соловьянчик // *Труды ВИАМ*. – 2016. – № 5. – С. 61-82.

80. Bahr, J. L. Dissolution of small diameter single – walled carbon nanotubes in organic solvents / J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour // *Chemical communications*. – 2001. – V. 2. – № 2 – P. 193-194.

81. Baugham, R. Carbon nanotubes – the route toward applications / R. Baugham, A. Zakhidov, W. Hever // *Science*. – 2002. – № 297. – P. 787-792.

82. Rutkofsky, M. Using a carbon nanotube additive to make electrically conductive commercial polymer composites / M. Rutkofsky, M. A. Banash, R. Rajagopal and J. Chen // *S.A.M.P.E. journal*. – 2005. – № 41. – P. 54-55.

83. Delmotte, J. P. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber for beginners / J. P. Delmotte, A Rubio // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – P. 1729-1734.

84. Schadler, L. S. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites / L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan // *Applied physics letters*. – 1998. – V. 73. – № 26. – P. 3842-3844.

85. Заикин, А. Е. Термостойкий и маслостойкий термопластичный вулканизат на основе полиамида и нитрильного каучука / А. Е. Заикин, И. И.

Шамсеев // Вестник технологического университета. –2022. – Т. 2. – № 12. –С. 52-57.

86. Patent US10239979B2. Highly saturated nitrile rubber composition and cross-linked rubber: № 10239979: fil. 04.09.2015; publ. 26.03.2019 / Y. Fukumine. – P. 13.

87. Wan, Sh. Synergistic effects of aramid fibre and resorcinol-formaldehyde-latex-coated aramid fibre on improving the wear resistance of nitrile rubber composites / Sh. Wan, Zh. Li, Zh. Du, Y. Yin, X. Yuan, R. Sun // Iranian Polymer Journal. – 2023. –V. 32. – P. 533-541.

88. Liu, G. Preparation and properties of polyamide microsphere/nitrile butadiene rubber composites / G. Liu, L. Xu, Zh. Li, L. Li, R. Zhang, R. Sun // Iranian Polymer Journal. – 2022. – V. 31. – P. 835-843.

89. Valentini, L. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties / L. Valentini, S. Bittolo Bon, M. Hernandez, M. A. Lopez-Manchado, N. M. Pugno // Composites Science and Technology. – 2018. – V. 166. – P. 109-114.

90. Roy, K. Review on the Conceptual Design of Self-Healable Nitrile Rubber Composites / K. Roy, S. Ch. Debnath, A. Pongwisuthiruchte, P. Potiyaraj // ACS omega. – 2021. – V. 6. – №. 15. – P. 9975-9981.

91. Sani, N. F. M. Intrinsic self-healing rubber: A review and perspective of material and reinforcement / N. F. M. Sani, H. S. Yee, N. Othman, A. A. Talib, R. Khimi // Polymer Testing. – 2022. –V. 111 – P. 107598.

92. Utrera-Barrios, S. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: A review / S. Utrera-Barrios, R. Verdejo, M. A Lopez-Manchado, M. Hernandez // Materials Horizons. – 2020. – V. 7. – №. 11. – P. 2882-2902.

93. Zheng, N. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing / N. Zheng, Y. Xu, Q. Zhao, T. Xie // Chemical Reviews. – 2021. – V. 121. – №. 3. – P. 1716-1745.

94. Sattar, M. A. Design Principles of Interfacial Dynamic Bonds in Self-Healing Materials: What are the Parameters? / M. A. Sattar, A. Patnaik // Chemistry – An Asian Journal. – 2020. – V. 15. – №. 24. – P. 4215-4240.
95. Islam, S. Progress and challenges in self-healing composite materials / S. Islam, G. Bhat // Materials Advances. – 2021. – V. 2. – №. 6. – P. 1896-1926.
96. Utrera-Barrios, S. The Final Frontier of Sustainable Materials: Current Developments in Self-Healing Elastomers / S. Utrera-Barrios, R. Verdejo, M. A Lopez-Manchado, M. Hernandez // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23. – №. 9. – P. 4757.
97. Goetz, S. Versatile Applications of Metallopolymers / S. Gotz, S. Zechel, M. D Hager, G. R. Newkome, U. S. Schubert // Progress in Polymer Science. – 2021. – V. 119. – P. 101428.
98. Terryn S. et al. A review on self-healing polymers for soft robotics // Materials Today. – 2021. – V. 47. – P. 187-205.
99. Roels E. et al. Processing of Self-Healing Polymers for Soft Robotics //Advanced Materials. – 2022. – V. 34. – №. 1. – P. 2104798.
100. Mashkoo, F. Self-Healing Materials for Electronics Applications / F. Mashkoo, S. J. Lee, H. Yi, S. M. Noh, Ch. Jeong // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23. – №. 2. – P. 622.
101. Araujo-Morera, J. Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks / J. Araujo-Morera, M. A Lopez-Manchado, R. Verdejo, M. Hernandez Santana // Polymer. – 2022. – V. 238. – P. 124399.
102. Leng, J. Shape-memory polymers and multifunctional composites / J. Leng, S. Du – CRC Press, 2010 – 383 p.
103. Kaur, A. Novel crosslinking system for poly-chloroprene rubber to enable recyclability and introduce self-healing /A. Kaur, J. E Gautrot, G. Cavalli, A. Bickley, K. Akutaga, J. Busfield // Polymers. – 2021. – V. 13. – №. 19. – P. 3347.

104. Peng, S. Recent advances in dynamic covalent bond-based shape memory polymers / S. Peng, Y. Sun, Ch. Ma, G. Duah, Z. Liu, C. Ma // *Polymers*. – 2022. – V. 22. – №. 1. – P. 285-300.
105. Utrera-Barrios S. et al. An effective and sustainable approach for achieving self-healing in nitrile rubber // *European Polymer Journal*. – 2020. – V. 139. – P. 110032.
106. Mora-Barrantes I. et al. Effect of covalent cross-links on the network structure of thermo-reversible ionic elastomers // *Soft Matter*. – 2012. – V. 8. – №. 19. – P. 5201-5213.
107. Hernandez M. et al. Turning vulcanized natural rubber into a self-healing polymer: Effect of the disulfide/polysulfide ratio // *ACS sustainable chemistry & engineering*. – 2016. – V. 4. – №. 10. – P. 5776-5784.
108. Fettes, E. M. Polysulfide Polymers / E. M. Fettes, J. S. Iorczak // *Ind. And End. Chem.* – New York, 1950. – V.22. – P. 2217-2221.
109. Iorczak J. S. Polysulfide Liquid Polymers / J. S. Iorczak, E M. Fettes // *Ind. And End. Chem.* – New York, 1951. – V. 43. – P. 324-328.
110. Минкин, В. С. Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, модификация / В. С. Минкин [др.]: Казан. гос. техн. ун-т. – Казань, 2004. – 175 с.
111. Апухтина, Н. П. Жидкие тиоколы / Н. П. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новоселок // *Каучук и резина*. – 1957. – №6 – С. 7-11.
112. Карасёва, Ю. С. Синтез и применение бифункциональных полисульфидных добавок для резин: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.04 / Юлия Сергеевна Карасёва. – Казань, 2013. – 144 с.
113. Куликов, А. В. Полиэфируретантиолы и герметизирующие композиции на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Алексей Викторович Куликов. – Казань, 2009. – 141 с.
114. Нистратов, А. В. Разработка новых материалов на основе тиоколсодержащих композиций и исследование их свойств: дис. ... канд. тех. наук: 02.00.06 / Андриан Викторович Нистратов. – Волгоград, 2006. – 203 с.

115. Минкин, В. С. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров / В. С. Минкин, А. В. Нитратов, М. А. Ваниев, Ю. Н. Хакимуллин, Р. Я. Дебердеев, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ. – 2006. – №1. – С. 9–20.

116. Халикова, Г. Р. Герметики на основе тиоколов с имидными и уретановыми фрагментами: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Гульнур Рафаиловна Халикова. – Казань, 2006. – 173 с.

117. Фролова, В. И. Разработка новых материалов на основе композиций полисульфидный олигомер – полимеризационноспособное соединение и исследование их свойств: дис. ...канд. тех. наук: 02.00.06 / Виктория Ивановна Фролова. – Казань, 2011. – 186 с.

118. Патент SU 193715. Способ получения олигомеров: заявл. 13.03.1967: опубл. 05.05.1967 / В. К. Грищенко, А. А. Берлин. – 2 с.

119. Френкель, Р. Ш. Модификация резин олигоэфиракрилатами / Р. Ш. Френкель, В. И. Панченко. – М.: ЦНИИТЭнефхим, 1981. – 51 с.

120. Берлин, А. А. Синтез и свойства полисульфидных олигомеров / А. А. Берлин, С. М. Межиковский // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1976. – Т. 21. – №5. – С. 531-539.

121. Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Т. В. Литвинова. – М.: Химия, 1989. – 216 с.

122. Задонцев, Б. Г. Пластические массы / Б. Г. Задонцев, С. А. Ярошевский, С. М. Межиковский. – Казань, 1984. – 105 с.

123. Межиковский, С. М. Полимер-олигомерные композиты / С. М. Межиковский. – М.: Знание, 1989. – 46 с.

124. Розенберг, Б. А. Проблемы фазообразования в олигомер- олигомерных системах / Б. А. Розенберг. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1986. – 32 с.

125. Рогинская, Г. Ф. Термодинамические и кинетические закономерности формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых композиций: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Галина Феликсовна Рогинская. – Черноголовка: ОИХФ РАН, 1983. – 151 с.

126. Межиковский, С. М. Принципы регулирования структуры и свойств вулканизатов, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем // Каучук и резина. – 2007. – №5. – С. 30-38.

127. Чалых, А. Е. Диаграммы фазового состояния полимерных систем / А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, Ю. М. Михайлов; РАН, Ин-т физ. химии. – Москва: Янус-К, 1998. – 214 с.

128. Ребров, А. В. Особенности структурообразования в системах каучук-олигоэфиракрилат: дис. ...канд. хим. наук: 01.04.19 / Александр Васильевич Ребров. – Москва, 1983. – 125 с.

129. Панченко, В. И. Влияние олигоэфиракрилатов на переработку каучуков и свойства резин на их основе: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.12 / Валентина Ивановна Панченко. – Волгоград, 1974. – 190 с.

130. Королев, Г. В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства / Г. В. Королев, М. М. Могилевич, И. В. Голиков. – М.: Химия, 1995. – 275 с.

131. Аверко-Антонович, Л. А. и др. Успехи в области химии и применения органических соединений серы: Тезисы докладов Всесоюзного совещания. – Львов, 1987. – С. 91.

132. Аверко-Антонович, И. Ю. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Л. А. Аверко-Антонович, А. В. Гонюх. Нальчик, 11-13 сентября 1990. – Черноголовка, 1990. – С. 239.

133. Аверко-Антонович, И. Ю. и др. Тезисы докладов VIII Всесоюзной науч.-техн. конференции. – Тамбов, 1996. – С. 77.

134. Перова, М. С. Модифицированные герметики на основе бутилкаучука неотверждаемого и отверждаемого типа: дис. ...канд. тех. наук: 05.17.06 / Перова Мария Сергеевна. – Казань, 2011. – 169 с.

135. Патент RU 2559883. Резиновая смесь: №2013154220/04: заявл. 05.12.2013: опубл. 10.06.2015 / Н. И. Кольцов, Н. Ф. Ушмарин, О. Н. Феофанова, С. И. Сандалов., М. С. Резников – 6 с.

136. Слободкина, К. Н. Особенности вулканизации и упруго-прочностные свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров., Р. Ф. Сираева, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 14. – С. 114-118.

137. Слободкина, К. Н. Кинетика низкотемпературной вулканизации наполненных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 17. – С. 89–91.

138. Охотина, Н. А. Основные методы физико-химических испытаний эластомеров: учеб. пособие / Н. А. Охотина, Л. Ю. Закирова, А. Д. Хусаинов. – Казань: Каз. гос. техн. ун-т, 2006. – 155 с.

139. Слободкина, К. Н. Композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, модифицированные углеродными нанотрубками TUBALL / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник технологического университета. – 2015. – т. 18. – № 17. – С.104-106.

140. Шашок, Ж. С. Технология эластомерных материалов. Ингредиенты резиновых смесей: учеб.-метод. пособие / Ж. С. Шашок, Е. П. Усс. – Минск: БГТУ, 2019. – 111 с.

141. Слободкина, К. Н. Релаксационные и упруго-прочностные характеристики композиций на основе смесей «бутадиен-нитрильный – каучук – тиокол» / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, К. Б. Вернигоров, Р. М. Гарипов, В. И. Машуков, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 12. – С. 34-38.

142. Зорик, В. В. Хинолидные эфиры – новые вулканизующие агенты бутилкаучука / В. В. Зорик, В. Ф. Комаров, С. Ф. Зорик, Г. В. Королёв // Каучук и резина. – 1978. - № 6. – С. 15-19.

143. Даровских, Г. Т. Низкотемпературная вулканизация резин / Г. Т. Даровских, В. М. Харчевников. – Москва: ЦНИИТЭИнефтехим, 1981. – 58 с.
144. Ключников, О. Р. С-Нитрозо-N-оксидные системы вулканизации: монография / О. Р. Ключников. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. – 216 с.
145. Хакимуллин, Ю. Н. Полисульфидные олигомеры: синтез, свойства, применение: монография / Ю. Н. Хакимуллин, В. С. Минкин, Ф. М. Палютин, Т. Р. Дебердеев. – М: Наука, 2007. – 301 с.
146. Klyuchnikov, O. R. Mechanism of the secondary stage of C-Nitroso vulcanization and the new 3D elastomeric material / O. R. Klyuchnikov, Y. O. Klyuchnikov // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. – 2025. – №1 – P. 179-188.
147. Слободкина, К. Н. Влияние соотношения каучук – тиокол на свойства композиций низкотемпературной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров., С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 6. – С. 104-105.
148. Слободкина, К. Н. Адгезионные характеристики композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука модифицированного винилтриэтоксисиланом / К. Н. Слободкина, Т. в. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – т.15. – №9. – С. 83-85.
149. Слободкина, К. Н. Адгезионные свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, наполненные техническим углеродом / К. Н. Слободкина, Л. Ф. Мустафин, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №.8. – С. 89-90.
150. Усс, Е. П. Пластоэластические и адгезионные свойства наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками / Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчк, Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, А. Ю. Клюев // БГТУ. – 2022. – №1. – С. 20-26.
151. Галимзянова, Р. Ю. Влияние модификаторов на свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука / Р. Ю. Галимзянова. Т. В.

Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник технологического университета. – 2009. – №6. – С. 168-172.

152. Боброва, И. В. Исследование модификаторов адгезии для резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / И. В. Боброва, С. В. Котова, Л. Р. Люсова, Н. Н. Забуга // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2022. – №2. – С.18-22.

153. Макаров, Т. В. Влияние хиолового эфира ЭХ-1 на адгезионные характеристики клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / Т. В. Макаров, И. И. Муфлиханов, С. И. Вольфсон // Каучук и резина. – 2009. – №6. – С. 22-25.

154. Шашок, Ж. С. Повысители клейкости на основе нефтеполимерных смол в резиновых смесях / Ж. С. Шашок, С. А. Перфильева, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2019. – №2 (223). – С. 53-69.

155. Дж. С. Дик. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Пер. с англ. под ред. Шершнева В. А. – СПб.: научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

156. Слободкина, К. Н. Адгезионные свойства композиций на основе смесей «бутадиен-нитрильный каучук – тиокол» / К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2024. – № 9. – С. 34-40.

157. Слободкина, К. Н. Адгезионные свойства композиций на основе смесей «бутадиен-нитрильный каучук-тиокол», модифицированных канифолью / К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии – 2025. – № 1 – С. 2-7. (K1).

158. Муртазина, Л. И. Регулирование свойств неотверждаемых герметиков на основе этиленпропиленового каучука пластификаторами / Л. И. Муртазина, А. Р. Гарифуллин, И. А. Никульцев, Р. Ф. Фатхуллин, Р. А. Ахмедьянова, Д. Г. Милославский, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Вестник технологического университета. – 2014. – т.17. – № .9. – С.119-122.

159. Слободкина, К. Н. Влияние модифицирующих добавок на адгезионные характеристики композиций на основе смеси «бутадиен-нитрильный каучук – тиокол» / К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Х. С. Абзальдинов, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии – 2025. – №5 – С.8-12. **(К1)**.

160. Старостина, И. А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах: монография / И. А. Старостина, О. В. Стоянов. – Казань, КГТУ, 2010. – 144 с.

161. Шашок, Ж. С. Модификация свойств эластомерных композиций углеродными наноматериалами / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, С. А. Жданок // Труды БГТУ. – 2020. – серия 2. – №1. – С. 198-202.

162. Шилов, М. А. Исследование физико-механических свойств резин армированных углеродными наноструктурами / М. А. Шилов, С. В. Фомин, А. А. Бритов, В. В. Королев / Жид. крист. и их практ испол. – 2020. – 20 (40). – С. 93-98.

163. Слободкина, К. Н. Адгезионные и защитные свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, А. А. Рудаков, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17 – №.10. – С. 94-96.

164. Слободкина, К. Н. Маслобензостойкие герметизирующие композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, А. А. Рудаков, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – № 5. – С. 12–14.

165. Слободкина, К. Н. Стойкость к статистической деформации сжатия композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Л. Ф. Мустафин, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Технологического университета. – 2015. – т. 18. – № 8. – С. 102-103.

166. Montarnal D. et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks // Science. – 2011. – V. 334. – №. 6058. – P. 965-968.

167. Capelot M. et al. Catalytic control of the vitrimer glass transition //ACS Macro Letters. – 2012. – V. 1. – №. 7. – P. 789-792.

168. Denissen W., Winne J. M., Du Prez F. E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity // *Chemical science*. – 2016. – V. 7. – №. 1. – P. 30-38.
169. Van Zee N. J., Nicolay R. Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 104. – P. 101233.
170. Zhang L., Rowan S. J. Effect of sterics and degree of cross-linking on the mechanical properties of dynamic poly (alkylurea–urethane) networks // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – №. 13. – P. 5051-5060.
171. Montarnal D. et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks // *Science*. – 2011. – V. 334. – №. 6058. – P. 965-968.
172. De Luzuriaga A. R. et al. Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites // *Materials Horizons*. – 2016. – V. 3. – №. 3. – P 241-247.

**Акт выпуска и испытаний опытной партии
эластомерного уплотнительного и герметизирующего материала
на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40АМН и
тиокола марки НВБ-2**

**«УТВЕРЖДАЮ»
Руководитель Центра
Испытаний и разработки методик
ООО «Сибур Полилаб»
Габадулина Д.М.**

«22» июня 2025

**АКТ
выпуска и испытаний опытной партии эластомерного уплотнительного и
герметизирующего материала на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука марки
БНКС-40АМН и тиокола марки НВБ-2**

Настоящий Акт составлен в том, что по рецептуре и технологии, разработанной в ФГБОУ ВО «КНИТУ», была выпущена опытная партия эластомерной композиции уплотнительного и герметизирующего назначения на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола в количестве пятьдесят (50) кг.

Испытания физико-механических, адгезионных свойств и стойкости к топливу проведены в аккредитованном испытательном Центре. Полученные результаты (приведены в таблице) подтверждают соответствие материала предъявляемым требованиям.

Материал	Показатель						
	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.	ОДС*, % (минеральное масло), Т=23°C, t=72 ч	ОДС, % (тохол) Т=23°C, t=72 ч	ОДС, % (бензин), Т=23°C, t=72 ч	Адгезионная прочность при отрыве, МПа (сталь)
Разработанная композиция	16	300	80	17	12	13	0.8
Резиновая смесь НО-68-1 НГА ТУ 38 0051166-2015	8.8	250	55-67	32	27	28	-
Резиновая смесь 3825 НГА ТУ 38 0051166-2015	10.8	140	80-92	35	24	27	-

* Остаточная деформация сжатия

Результаты испытаний позволяют рекомендовать разработанную композицию в качестве материала уплотнительного и герметизирующего назначения, в том числе для крепления резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков к металлическим субстратам, находящимся в непосредственном контакте с топливом.

Проведенные испытания свидетельствуют, что по эксплуатационным свойствам композиция, представленная ФГБОУ ВО «КНИТУ» превосходит аналогичные коммерческие материалы, о чем свидетельствуют данные таблицы и может быть рекомендована к внедрению в производство.

Старший менеджер



Матисев Н. А.