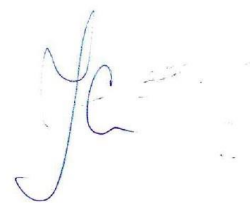


На правах рукописи



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: **Казаков Юрий Михайлович**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Хозин Вадим Григорьевич,**
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», зав. кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций;
Андрианова Кристина Александровна,
кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», доцент кафедры производства летательных аппаратов.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Защита состоится «24» декабря 2025 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.09 на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68 (зал заседаний Ученого совета, А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=172094&id_cat=141.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, кабинет А-330, Ученый совет

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, предоставившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

кандидат технических наук, доцент



Л.А. Каримова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Получение данных 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 чаще всего выступает бутадиен-нитрильный каучук (БНК), который остается одним из самых востребованных каучуков специального назначения. 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. Для улучшения перерабатываемости данных каучуков чаще всего применяют стандартные пластификаторы, но это приводит к ухудшению эксплуатационных свойств материала.

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

В литературе представлены результаты изучения свойств ПСО, продуктов их модификации и герметиков на их основе. Известны результаты исследований, направленных на поиск путей модификации композиционных материалов на основе БНК с целью улучшения их технологических и эксплуатационных свойств. Однако в научной литературе на данный момент полностью отсутствуют данные, касающиеся 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**:

1. Оценить с использованием реологических методов технологические свойства исследуемых композиций.
2. 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.
3. Исследовать закономерности формирования адгезионных свойств композиций на основе смеси «БНК – жидкий тиокол».
4. Дать сравнительную характеристику разработанных композиций относительно коммерческих аналогов.

Научная новизна

1. Методом динамического механического анализа установлено, что смеси БНК и 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 тиокол в композициях с БНК приводит к более значительному снижению вязкости по сравнению с низкомолекулярным пластификатором – дибутилфталатом, взятом в таком же количестве, что и полисульфидный олигомер, благодаря гетерогенности смеси «БНК – жидкий тиокол».

3. Показано, что адгезионная прочность вулканизованных композиций на основе смесей БНК и 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, инден-кумароновая смола, нефтеполимерная смола и др.).

Теоретическая и практическая значимость

Показано влияние жидкого тиокола на закономерности низко- и высокотемпературной вулканизации композиций на основе БНК комбинацией *n*-хинондиоксида 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 маслостойкие 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*-хинондиоксид – 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 реометрические, физико-механические характеристики, термостабильность, стойкость к относительной остаточной деформации в среде тосола, бензина и минерального масла, способность к самовосстановлению.

4. Результаты исследований адгезионных характеристик композиций на основе БНК и 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 направлению 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), 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 Всероссийской научной конференции (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 Всероссийской конференции «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, опубликовано 24 работы, в том числе 15 статей в научных изданиях, рекомендуемых ВАК для размещения материалов диссертаций, 1 статья, индексируемая в системе Scopus, а также 8 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 169 источников. Объем работы составляет 166 страниц, включая 66 рисунков и 33 таблицы.

Выражаю искреннюю благодарность и признательность д.т.н., профессору Вольфсону С. И. и к.т.н. Макарову Т. В. за помощь в выборе направления исследований, д.т.н., профессору Стоянову О. В. и к.х.н. Вернигорову К.Б. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, поставлена цель и сформулированы основные задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и их обсуждение.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

В работе использовали каучуки марки БНКС-40АМН (ТУ 38.30313-2006), БНКС-18АМН (ТУ 38.30313-2006), а также жидкий тиокол марки НВБ-2 (ТУ 38.50309-93). В качестве наполнителя использовали технический углерод (ТУ) П-324 и П-803.

В качестве модификатора использовали одностенные углеродные нанотрубки TUBALL производства OCSiAl (ТУ 2166-201-91735575-2014).

В качестве вулканизирующих агентов использовали: хиноловый эфир ЭХ-1, *n*-хинондиоксим, поли-*n*-динитрозобензол; в качестве активаторов: оксид цинка, стеариновая кислота, диоксид марганца; в качестве ускорителей вулканизации: каптакс, дифенилгуанидин (ДФГ) и тиурам Д.

В качестве пластификатора использовали дибутилфталат (ДБФ) – ди-*n*-бутиловый эфир ортофталевой кислоты (ГОСТ 8728-88).

В качестве растворителей использовали диоксан и толуол.

В качестве дополнительных добавок при выполнении адгезионных исследований использовались: смола инден-кумароновая (ГОСТ 9263-66), «Паволан – продукт сополимеризации альфа-олефинов и малеинового ангидрида (ТУ 2411-069-54861661-2010), канифоль сосновая (ГОСТ 19113-84), низкомолекулярный полимер (НМП) производства ООО «Фосфорос» – комплекс олигомеров изопрена с повышенным содержанием непредельных связей и содержанием карбоксилатных (3 %), гидроксильных (2 %) и ангидридных групп (7 %) (ТУ 2294-023-54861661-2004), нефтеполимерная смола марки Б (ТУ 2451-089-05766801-99), высокохлорированный полиэтилен марки «НСРЕМ» (ТУ 2276-653-73887265-2002).

В качестве агрессивных сред использовали тосол «Felix 40 стандарт» (ГОСТ 28084-89), бензин АИ-92 (ТУ 38.001165-97) и моторное масло М-8В (ГОСТ 10541-78).

Наполненные и ненаполненные резиновые смеси на основе БНК готовили в лабораторном смесителе–пластикордере «Brabender» при температуре 100 °С со скоростью вращения 60 об/мин. Рецептура базовых смесей (на 100 мас. ч. каучука), изготавливаемых на первой стадии (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 вводили оксид цинка со стеариновой кислотой, через 1 минуту – половину дозировки ТУ марки П-324, через 2 минуты 30 секунд – остальную часть ТУ. 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 жидкого тиокола. Пасту готовили путем смешения жидкого тиокола и ТУ (жидкий тиокол – 100 мас. ч., ТУ – 30 мас. ч.). После введения пасты в композицию на микровальцах добавлялся вулканизирующий агент: комбинация *n*-хинондиоксида (*n*ХДО) и диоксида марганца (MnO₂). Соотношение ингредиентов в вулканизирующей окислительно-восстановительной системе составляло 3:6 мас. ч.

Реологические свойства композиций исследовали на вискозиметре расплава полимеров RHEOGRAPH 75. Исследование реокинетических характеристик вулканизации композиций при температуре проводили на вибрационном реометре «Monsanto» Rheometer 100S.

Скорость вулканизации в низкотемпературной области определяли по увеличению показателя модуля при 100 % удлинении во времени. Скорость оценивали при 80 °С в течение 6 часов и при 23 °С в течение 35 дней (840 часов). Эксперимент проводили до выхода условного напряжения на плато.

Модуль при 100 % растяжении определяли на разрывной машине РМИ-5 при скорости растяжения 500 мм/мин. Условное напряжение при разрыве (σ) и 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.

Плотность цепей вулканизационной сетки резин определяли по данным равновесного набухания вулканизата в диоксане и рассчитывали по уравнению Флори-Ренера.

Твердость по Шору А определяли по ГОСТ 263-75, эластичность по отскоку – по ГОСТ 27110-86.

Адгезионные характеристики композиций оценивали методами нормального отрыва, сдвига и отслаивания под углом 180° по стандартным методикам. Испытание на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред проводили по ГОСТ 269-66, ГОСТ 9982-70 (метод Б), ГОСТ 9.70-74. Испытания на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред при статической деформации сжатия проводили по ГОСТ 9.070-76. Измерение релаксации напряжений проводили на ротационном реометре Rheostress 6000.

В работе использовали методы ДСК, ТГА, ДМА.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Приготовление резиновых смесей является наиболее энергоемким процессом производства РТИ. Снижение энергоемкости является важной задачей и достигается за счет снижения вязкости и улучшения диспергирования компонентов. Введение жидкого тиокола в ненаполненные композиции приводит к резкому снижению вязкости с увеличением скорости сдвига во всем исследованном диапазоне температур 80-100 °С. Выше 100 °С данный эффект проявляется в меньшей степени. В наполненных композициях на основе БНК и тиокола отмечено менее значительное уменьшение вязкости, что, возможно, обусловлено влиянием ТУ на вязкость фазы тиокола. Для регулирования вязкостных свойств используются пластификаторы. В данном случае был выбран традиционный ДБФ. Оказалось, что введение тиокола приводит к более значительному снижению вязкости по сравнению с ДБФ вследствие гетерогенности композиций БНК+тиокол (рисунок 1).

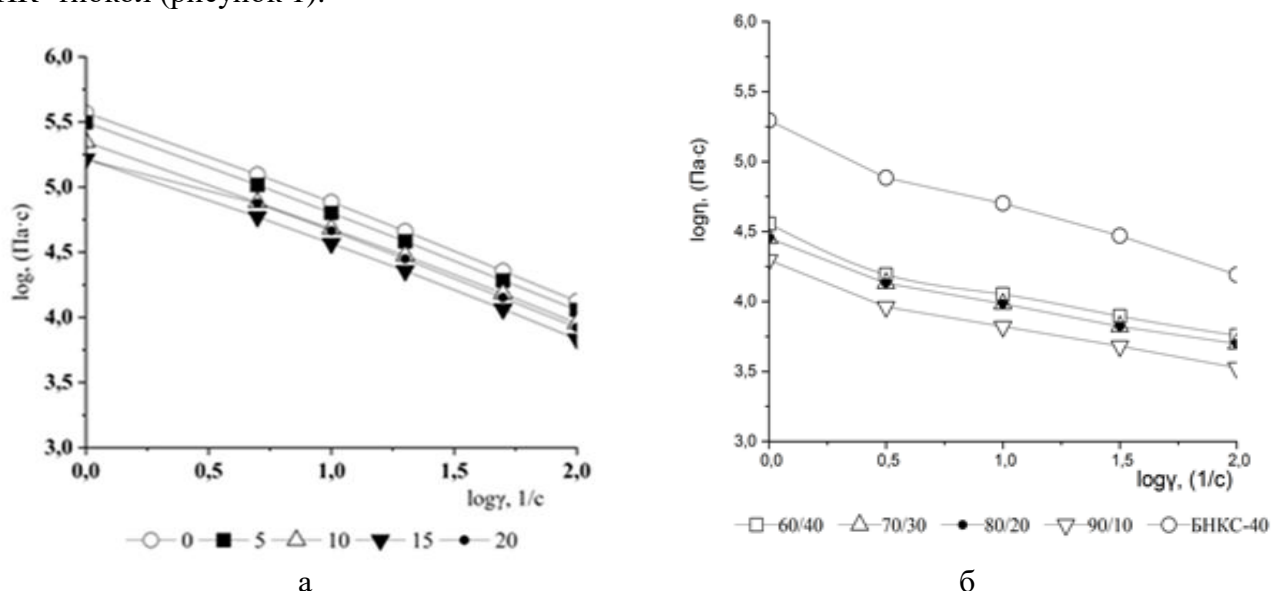


Рисунок 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига для ненаполненных композиций на основе БНК с различным содержанием ДБФ (а) при температуре 80 °С в сравнении с композициями БНК+тиокол (б)

Для выявления фазовой структуры использовали метод ДМА. Установлено, что смеси БНК и жидкого тиокола двухфазны. Наблюдается снижение температуры стеклования БНК максимально на 7 °С, что свидетельствует о пластифицирующем действии тиокола и его ограниченной растворимости в каучуке (таблица 1).

Таблица 1 – Температуры стеклования композиций БНК – тиокол

Соотношение БНК – тиокол, мас. ч.	T_g , °С композиции	
	Ненаполненные	Наполненные
БНК	-9	-6
90/10	-8	-8
80/20	-12	-13
70/30	-11	-9
60/40	-5	-11

Выбор вулканизирующей системы низкотемпературной вулканизации

В современных технологиях ремонта резинотехнических изделий в последние годы широкое распространение получила низкотемпературная вулканизация. Данный инновационный метод позволяет восстановить функционал и продлить срок эксплуатации изделия. При определении типа и оптимального содержания агента низкотемпературной вулканизации выявлено, что наиболее предпочтительна для вулканизации исследуемых композиций система *n*-хинондиоксид/диоксид марганца.

Диоксид марганца в этом случае является не только составной частью системы вулканизации для БНК, но и основным вулканизирующим агентом для тиокола. Так как упруго-прочностные свойства композиций на основе БНКС-40 оказались выше, чем на основе БНКС-18, дальнейшие исследования проводились с использованием БНКС-40. Показанные на рисунке 2 результаты кинетики низкотемпературной вулканизации композиций на основе БНК и тиокола указывают на возможность их использования для ремонтных работ резинотехнических изделий.

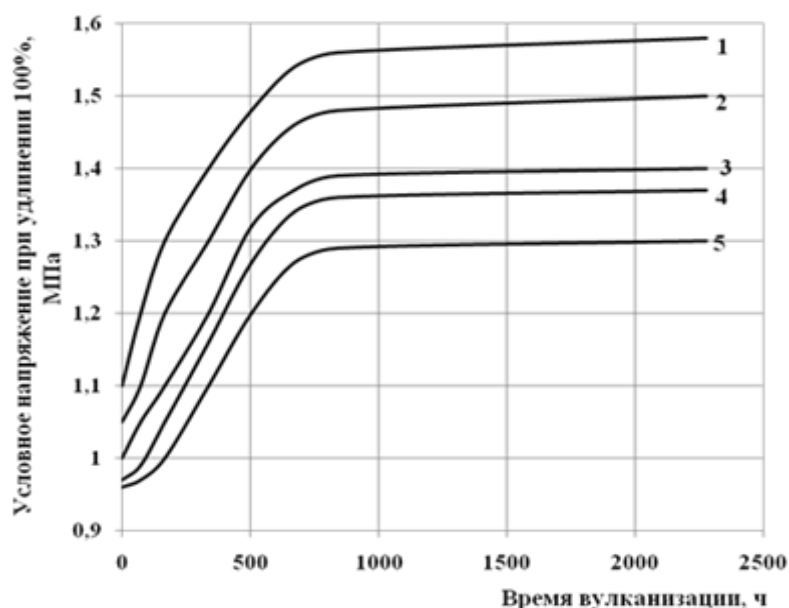


Рисунок 2 – Зависимость условного напряжения при удлинении 100 % от времени вулканизации при температуре 23 °С в течение 35 дней, где 1 – БНК, 2 – БНК/тиокол 90/10, 3 – БНК/тиокол 80/20, 4 – БНК/тиокол 70/30, 5 – БНК/тиокол 60/40

Реометрические характеристики композиций на основе смесей БНК и ждкого тиокола

Как известно, реометрия позволяет получить полную информацию о процессе вулканизации при заданной температуре и определить важные реометрические характеристики.

С этой точки зрения рассмотрена вулканизация композиции на основе смеси БНКС-40 и тиокола *n*-хинондиоксидом (*n*ХДО) в сочетании с окислителем (MnO_2) в диапазоне температур от 100 до 150 °С в зависимости от содержания тиокола.

Выявлено, что по мере увеличения содержания тиокола скорость вулканизации ненаполненной композиции увеличивается и при соотношении БНК/тиокол 60/40 t_{50} и t_{90} (время 50 % и 90 % вулканизации, соответственно) имеют минимальные значения (рисунок 3). Введение ТУ несущественно влияет на процессы вулканизации композиций, содержащих жидкий тиокол (рисунок 4). В тоже время меняется сам характер зависимости. В отличие от ненаполненных образцов, при увеличении содержания тиокола в наполненных композициях скорость вулканизации несколько уменьшается. Это следует учитывать при выборе режима вулканизации.

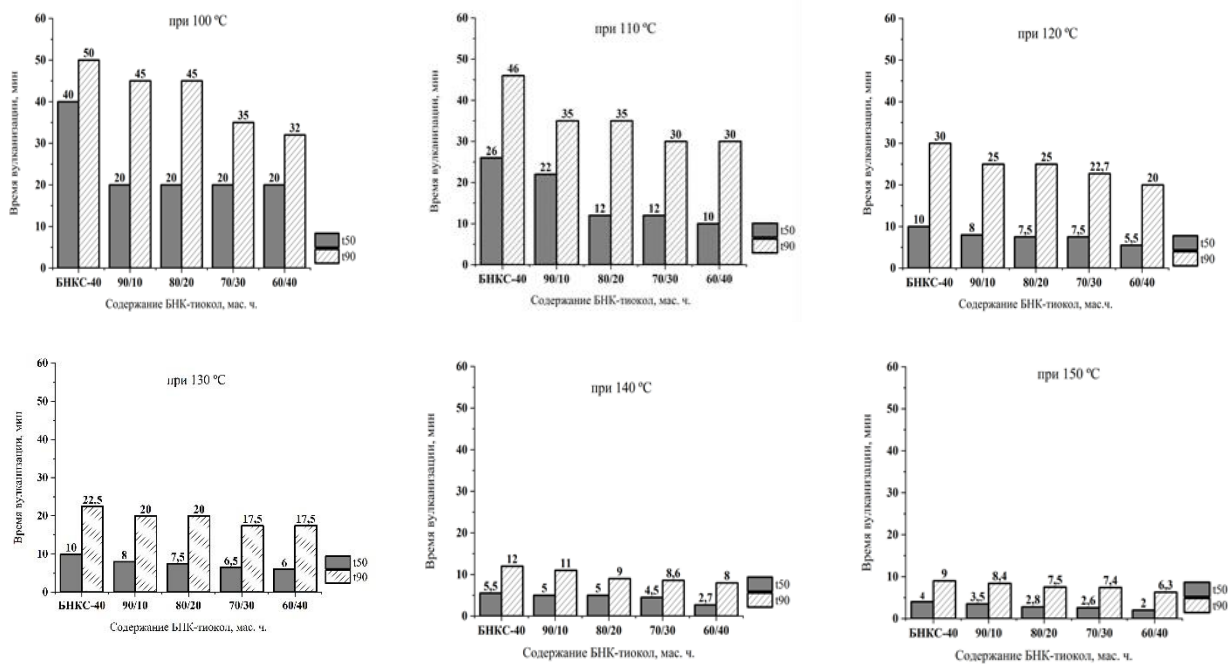


Рисунок 3 – Зависимость показателей t_{50} и t_{90} от соотношения БНК-тиокол в ненаполненных композициях при температуре вулканизации 100-150 °C

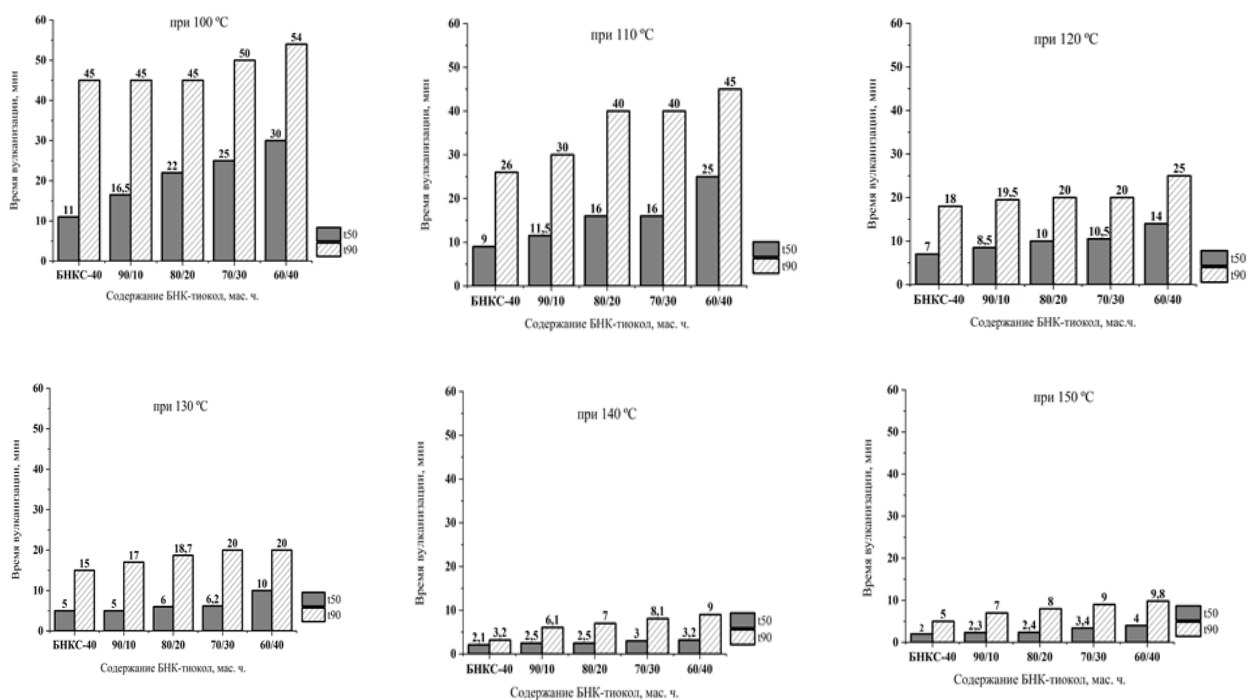


Рисунок 4 – Зависимость показателей t_{50} и t_{90} от соотношения БНК-тиокол в наполненных техническим углеродом П-324 композициях при температуре вулканизации 100-150 °C

Упруго-прочностные свойства композиций на основе смесей БНК и жидкого тиокола

Эксперименты показали, что упруго-прочностные свойства композиции на основе БНК и тиокола в 2 раза выше по сравнению с материалом, содержащим ДБФ (таблица 2). Для

композиций с тиоколом наблюдается увеличение модуля при 100 % удлинении, характерны более высокие показатели плотности цепей сетки. Полученный результат демонстрирует преимущество использования тиокола по сравнению с ДБФ, не участвующим в формировании химической сетчатой структуры материала. Эти данные относятся к ненаполненным ТУ композициям.

Таблица 2 – Упруго-прочностные свойства ненаполненных композиций на основе БНК с содержанием тиокола и дибутилфталата 20 мас. ч*

Композиция	$\nu_{\text{хим}}, \cdot 10^{-5}$, моль/см ³	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{\text{разр}}$, МПа
БНК+ 20 мас. ч. тиокол	1,7	86	700	0,9	2,9
БНК+ 20 мас. ч. ДБФ	1,4	82	450	0,4	1,6

* композиции вулканизованы при температуре 140 °С

При исследовании упруго-прочностных характеристик наполненных материалов выявлено (таблица 3), что наилучшим комплексом свойств обладают композиции на основе БНК и тиокола, также вулканизованные при температуре 140 °С и содержащие 20 мас. ч. тиокола.

Уровень упруго-прочностных свойств и степени вулканизации образцов низкотемпературной вулканизации существенно ниже, что может свидетельствовать о незавершенности процесса вулканизации на момент испытаний.

Таблица 3 – Упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки наполненных техническим углеродом композиций на основе каучуков БНКС-40 и их смесей с тиоколом*

Композиция, соотношение БНК/тиокол, мас. ч.	$\nu_{\text{хим}}, \cdot 10^{-5}$, моль/см ³	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{100\%}$, 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

Стойкость к агрессивным средам и термическая стабильность

Так как БНК применяют в уплотнительных и прокладочных материалах, представляло интерес оценить изменение остаточной деформации сжатия (ОДС) при выдержке в среде бензина, тосола и минерального масла (рисунки 5, 6). ОДС определяли при 23 °С и 70 °С, степень деформации составляла 25 %.

Показано, что испытанные при 70 °С композиции, содержащие не более 20 мас. ч. тиокола, имеют лучший уровень ОДС по сравнению с композициями, выдержанными при 23 °С, очевидно, за счет довулканизации. ОДС после выдержки при 70 °С при содержании тиокола в материале не более 20 % сохраняется на уровне не модифицированного БНК и не уступает уровню ОДС для коммерческого аналога (таблица 8).

Анализ ТГА-кривых показал, что введение тиокола в количествах 20-30 % не приводит к снижению термической стабильности материала (таблица 4).

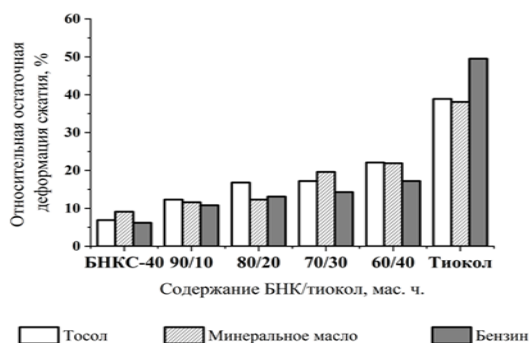


Рисунок 5 – Относительная остаточная деформация сжатия композиций на основе БНК и тиокола в агрессивной среде 23 °С в течение 72 ч. (степень деформации 25 %)

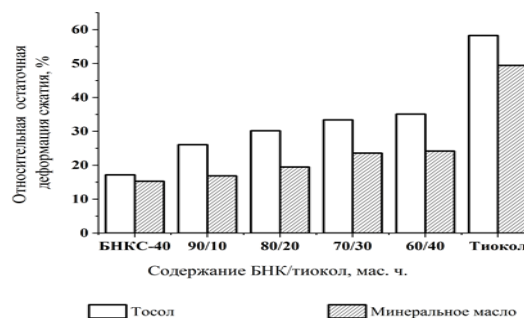


Рисунок 6 – Относительная остаточная деформация сжатия композиций на основе БНК и тиокола в агрессивной среде 70 °С в течение 72 ч. (степень деформации 25 %)

Таблица 4 – Данные ТГА для наполненных композиций на основе БНК и тиокола

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

Самовосстановление композиций на основе смеси БНК и жидкого тиокола

После повреждения традиционные эластомерные материалы часто не могут восстановить свою целостность. Включение динамических сеток по механизму дисульфидных связей является возможным 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. Также для того, чтобы продемонстрировать свойства самовосстановления образец был разрезан на мелкие кусочки. На рисунке 7 показан измельченный материал. Измельченный образец был спрессован в пресс-форме при помощи струбины. После чего образец также поместили в печь-автоклав на 2 ч при температуре 170 °С. На рисунке 8 представлен восстановившийся образец после термической обработки.



Рисунок 7 – Измельченный образец на основе смеси БНК и тиокол



Рисунок 8 – Восстановившийся образец на основе смеси БНК и тиокол

Из рисунка 8 видно, что измельченный образец на основе смеси БНК и тиокола полностью восстановил свою структуру под воздействием давления прессования и температуры. Тем самым был подтвержден эффект самовосстановления материала на основе смеси БНК и тиокола с динамической сеткой, основанной на механизме дисульфидных связей.

Стойкость композиций на основе смесей БНК и жидкого тиокола к воздействию бензина, минерального масла и тосола

Была оценена стойкость композиции на основе БНК и тиокола к таким средам, как бензин, тосол, минеральное масло.

Снижение упруго-прочностных свойств композиций на основе БНК и тиокола (таблица 5) наблюдается при экспозиции в бензине при 23 °С. Старение в агрессивной среде приводит к более интенсивному изменению свойств. Во всех остальных случаях, наблюдается изменение в 2 раза как по условной прочности на разрыв, так и по относительному удлинению.

Таблица 5 – 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

В таблице 6 представлены показатели стойкости композиций на основе смесей БНК и тиокола по сохранению упруго-прочностных свойств.

Таблица 6 – Стойкость композиций на основе смесей 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 6, 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 при повышенной температуре за счет диффузионных процессов происходит структурирование материала, что приводит к повышению упруго-прочностных свойств композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола. Вероятно, высокая температура и достаточно длительное термостатирование (72 ч) позволяет компонентам вулканизирующей системы практически полностью вступить во взаимодействие со свободными молекулярными цепями, способствующие к образованию поперечных связей.

Адгезионные характеристики композиций на основе смесей БНК и жидкий тиокола

В связи с увеличением спроса на материалы герметизирующего назначения представлялось актуальным оценить адгезионные показатели наполненных ТУ композиций на основе смеси БНК и тиокола. Введение наполнителей экономически целесообразно, поэтому для исследования адгезионных характеристик были выбраны наполненные ТУ композиции. Предварительно оценена зависимость адгезионной прочности, измеренной различными методами и для различных субстратов, применительно к модельным композициям (без тиокола) на основе БНК от содержания традиционной 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. На рисунках 9-10 представлены адгезионные характеристики композиций на основе смесей БНК и тиокола. Субстратами являлись сталь, дюралюминий и резина. Зависимости адгезионной прочности от содержания тиокола имеют 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 11). Данный факт, очевидно, обусловлен «эластифицирующим» влиянием тиокола в смеси.



Рисунок 9 – Зависимости прочности при отрыве композиций БНК к стали (1) и дюралюминию (2) от содержания тиокола

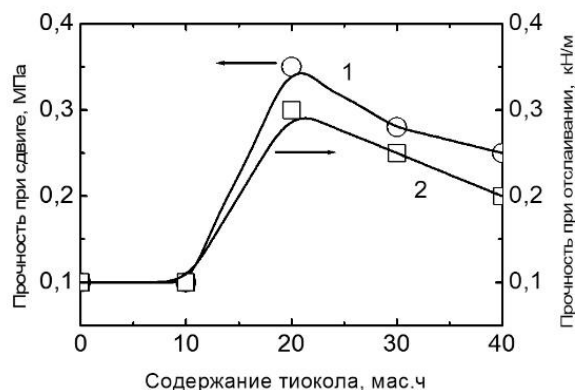


Рисунок 10 – Зависимости прочности при сдвиге (1) и отслаивании (2) композиций БНК от содержания тиокола. Субстрат – резина

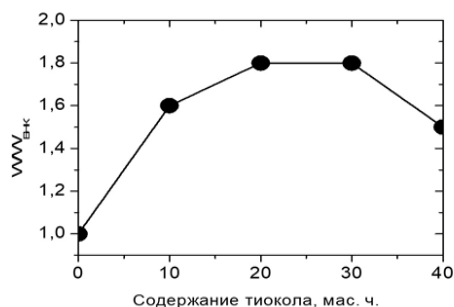
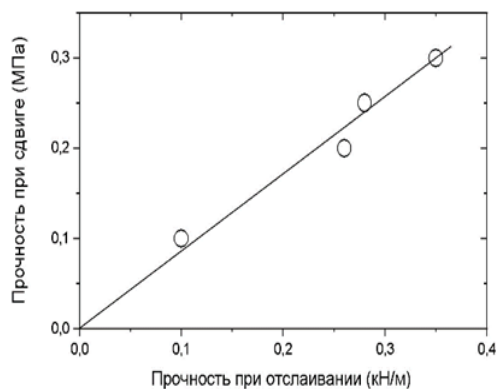
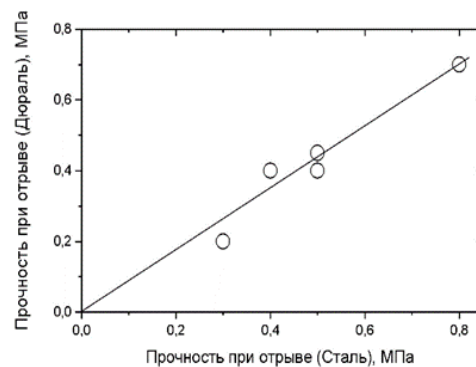


Рисунок 11 – Зависимость относительной работы разрушения от содержания тиокола

Полученные результаты позволяют предположить, что причиной роста адгезионной прочности является увеличение её деформационной составляющей за счет увеличения работы разрушения, так как величина прочности соединения не зависит от метода испытаний (нормальный отрыв, сдвиг, отслаивание) и вида субстрата (сталь, дюралюминий, резина), как показано на рисунке 12. Таким образом, работоспособность данного эластомерного материала обеспечивается по механизму, аналогичному для адгезивов, «чувствительных к давлению», которые могут быть и частично вулканизованными. Кривые для всех субстратов аналогичны, адгезионная прочность растет экстремально с максимумом при содержании тиокола в композиции 20 мас. ч. (рисунки 9, 10).



а



б

Рисунок 12 – Корреляции величин адгезионной прочности для различных композиций, полученных разными методами (а) и с использованием различных субстратов (б) по данным рис. 9, 10.

Дополнительным подтверждением предполагаемого механизма служат корреляции адгезионной прочности и работы разрушения композиций, представленные на рисунке 13.

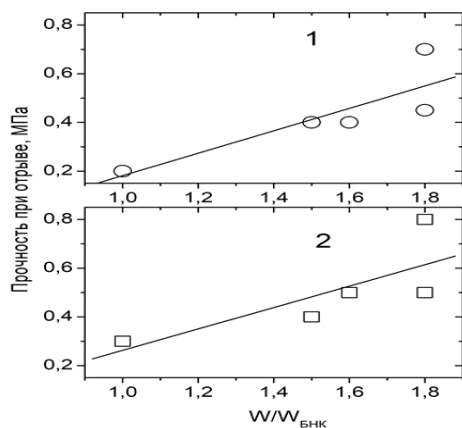


Рисунок 13 – Зависимость адгезионной прочности композиций «БНК – тиокол» от относительной работы разрушения $W/W_{\text{БНК}}$ по данным рис. 9, 10. Субстрат: 1- дюралюминий, 2 – сталь

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

Представляло также интерес исследовать влияние концентрации канифоли на адгезионные характеристики композиций на основе смеси «БНК-тиокол». На рисунках 14, 15 представлены адгезионные показатели композиций на основе смеси «БНК-тиокол» в зависимости от содержания канифоли.

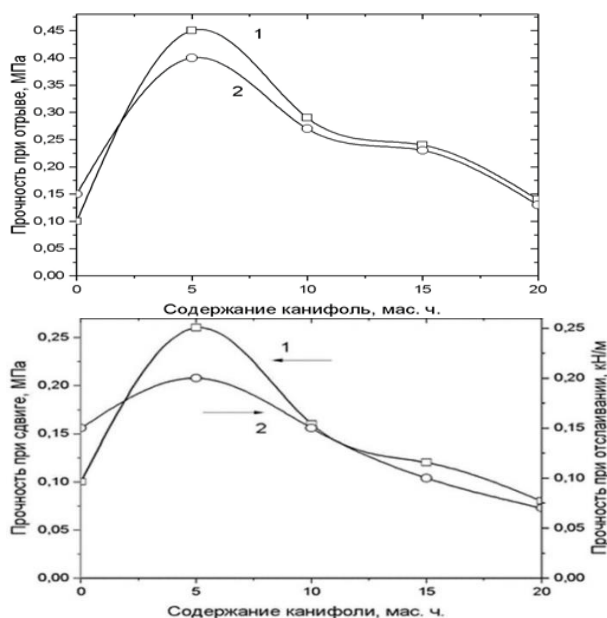


Рисунок 14 – Зависимости прочности при отрыве композиций на основе смесей «БНК-тиокол» к стали (1) и дюралюминию (2) от содержания канифоли

Рисунок 15 – Зависимости прочности при сдвиге (1) и отслаивании (2) композиций на основе смесей БНК – тиокол от содержания канифоли (субстрат – резина на основе БНК)

Как видно из рисунков 14, 15, адгезионная прочность в зависимости от содержания канифоли также имеет экстремальный характер. Как и для модельных композиций, при содержании канифоли до 5 мас. ч. наблюдается экстремальный рост адгезионных показателей независимо от применяемого субстрата. Дальнейшее увеличение содержания канифоли в смеси приводит к снижению прочности адгезионного соединения.

Полученные результаты подтверждают, что в данном случае работоспособность эластомерного материала также 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 оценка прочности адгезионного соединения.

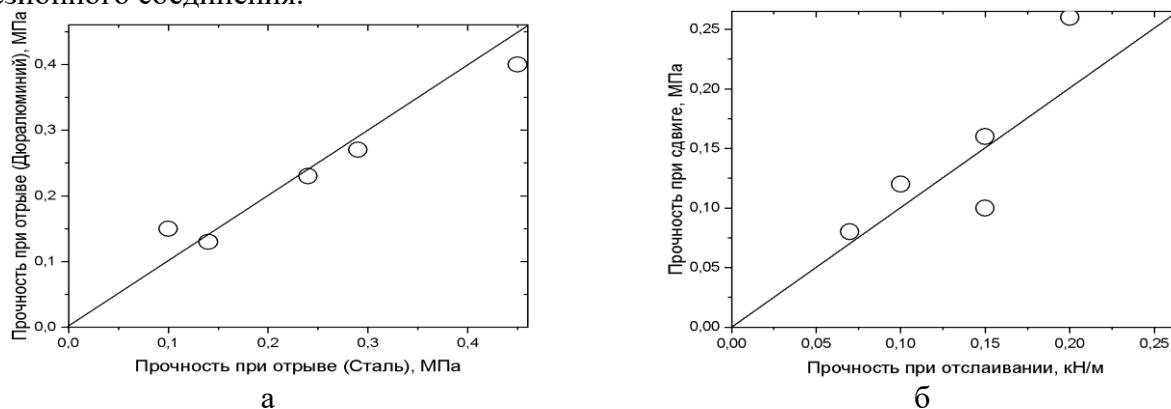


Рисунок 16 – Корреляция величин адгезионной прочности для различных композиций на основе БНК-тиокол, полученных с использованием различных субстратов (а) и различными методами (б) (субстратом является резина на основе БНК)

Аналогичные корреляции получены и для модельных (не содержащих тиokol) композиций.

Вышесказанное также подтверждается данными, представленными на рисунке 16, где показаны корреляции адгезионных характеристик, полученных различными методами и для различных субстратов. Полученный результат указывает на то, что канифоль «работает» в изучаемых композициях как добавка, влияющая на эластические свойства материала.

Также было рассмотрено влияние различных добавок на адгезионные характеристики композиций на основе смеси «БНК-тиokol» (рисунок 17).

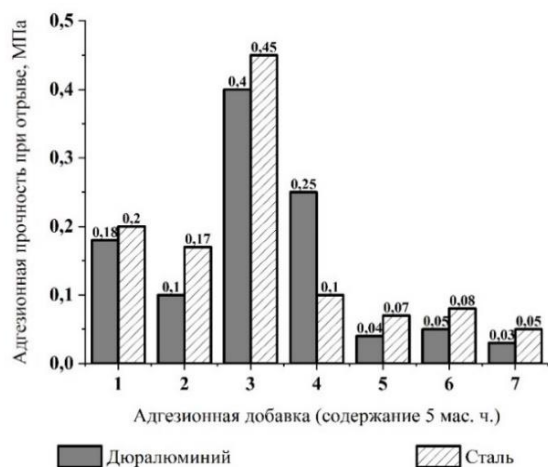


Рисунок 17 – Влияние различных адгезионных добавок на прочность при отрыве наполненных композиций на основе БНК и тиokolа при соотношении 60/40, где 1 – НПС марки Б; 2 – инден-кумароновая смола; 3 – канифоль; 4 – НМП; 5 – Паволан; 6 – высокохлористый полиэтилен; 7 – без добавки

Можно видеть, что композиции, содержащие в качестве добавки канифоль, превосходят композиции с другими добавками по адгезионным характеристикам. Более высокие показатели адгезии наблюдаются к субстрату – стали. Поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики исследуемых металлов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Поверхностные энергетические характеристики и параметры кислотности исследуемых композиций

Образец	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	γ_s , мН/м	D, (мН/м) ^{0.5}
Сталь СТ-3	10,6	23,2	33,8	1,7
Дюралюминий Д 16	15,6	28,5	44,1	-2,2

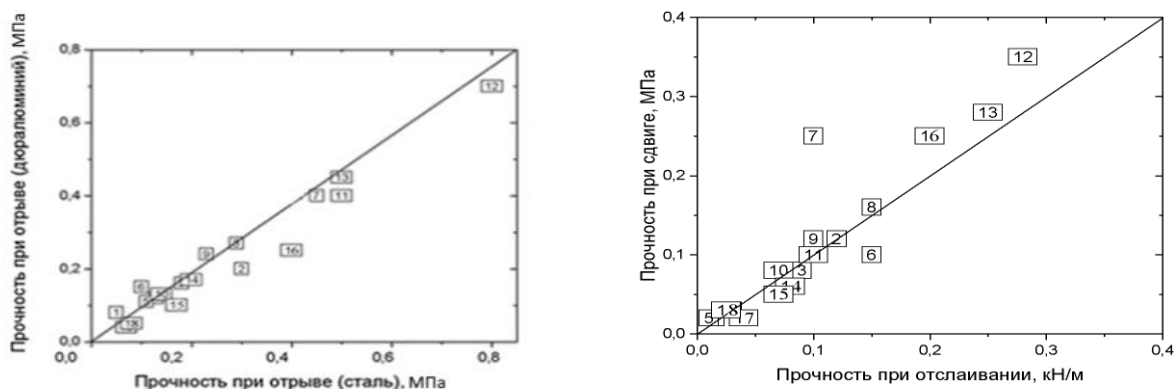
Примечание: γ_s – полная свободная поверхностная энергия (СПЭ); γ_s^d и γ_s^{ab} – дисперсионная и кислотно-основная составляющие СПЭ; D – параметр кислотности поверхности;

Результаты, представленные в таблице 7, согласуются с литературными данными (Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах: монография / И. А. Старостина, О. В. Стоянов. – Казань: КГТУ, 2010. – 194 с.) 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 существенно на характер изменения адгезионной прочности как для всех описанных выше случаев (рисунки 9-16), так и для случая используемых добавок (рисунок 17).

Это демонстрируют данные рисунка 18, где показано, что величины адгезионной прочности также не зависят от природы применяемого субстрата и метода испытаний.

Аналогичные результаты получены при модификации композиций «БНК – тиokol» углеродными нанотрубками.

Полученные данные свидетельствуют, что исследуемые модифицирующие добавки влияют прежде всего на факторы, определяющие работоспособность адгезивов, «чувствительных к давлению».



а

б

Рисунок 18 – Корреляция величин адгезионной прочности для композиций на основе БНК, полученных с использованием различных субстратов (а) и различными методами (б):

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+ высокохлорированный полиэтилен 5 мас. ч.

Разработка композиционных материалов на основе смеси БНК и жидкого тиокола

В результате выполненной нами работы получена композиция на основе смеси БНК марки БНКС-40АМН и тиокола уплотнительного и герметизирующего назначения (таблица 8).

Таблица 8 – Основные технические характеристики разработанной композиции 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 °С, t=72 ч	17	32	35
ОДС, % (тосол) Т=23 °С, t=72 ч	12	27	24
ОДС, % (бензин), Т=23 °С, t=72 ч	13	28	27
Адгезионная прочность при отрыве, МПа (сталь)	0,8	-	-

Технология получения композиции заключается в приготовлении маточной смеси в резиносмесителе периодического действия (температура – 100 °С, время – 6 мин), в смешении резиновой смеси с пастой на основе жидкого тиокола и ТУ, последующем добавлении на вальцах *n*-хинондиоксида и диоксида марганца. Преимуществом данных композиций является

возможность варьирования свойств материала и области применения в зависимости от содержания жидкого тиокола и температуры вулканизации.

Данная композиция может быть использована в качестве уплотнений со свойствами герметика, а также обкладочных резиновых смесей для гуммирования изделий, имеющих контакт с топливом, тосолом и маслами. Так как наилучшим комплексом свойств обладают композиции на основе БНК, наполненные ТУ при соотношении БНК/тиокол – 80/20, именно данную композицию сравнили с коммерческими аналогами серной вулканизации на основе БНК. Для этого выпущена опытная партия предлагаемого материала.

Как видно из данных, представленных в таблице 8 по результатам испытаний, проведенных ООО «Сибур Полилаб», материал превосходит коммерческие аналоги по ряду показателей, что позволяет рекомендовать его к практическому использованию.

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 (канифоли, смолы, углеродных нанотрубок и др.) на адгезионные свойства исследуемых материалов. Максимальные показатели имеют композиции, содержащие 30 мас. ч. жидкого 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 жидкого 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.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. 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.

2. **Слободкина, К. Н.** Адгезионные характеристики композиций на основе бутадиен-нитрильного модифицированного винилтриэтоксисиланом / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета – 2012. –Т. 15. – № 9. – С.83-85.

3. **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.

4. **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.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

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

9. **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.

10. **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. – Т. 27. – № 9. – С. 34-40. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_9_34. (K2).

11. **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. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_12_34. (K2).

12. **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. DOI: 10.31044/1813-7008-2025-0-1-2-7 (K1). [**Slobodkina, K. N.** Adhesive properties of compositions based on mixtures of butadiene-nitrile rubber – thiokol modified with rosin / К. N. Slobodkina, K. B. Vernigorov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. – 2025 – V.18. – №2. – P. 283-287. DOI: 10.1134/S1995421225700078. (Q3)].

13. **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. DOI: 10.31044/1813-7008-2025-0-5-8-12. (K1).

14. **Слободкина, К. Н.** Адгезионные свойства композиций на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и тиокола в присутствии углеродных нанотрубок / К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, В. И. Машуков, Х. С. Абзальдинов, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 8. – №4. – С. 35-38. DOI:10.55421/3034-4689_2025_28_4_35. (К2)

15. **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. DOI: 10.31044/1813-7008-2025-0-5-8-12 (К1).

Публикации в сборниках материалов конференций

1. **Слободкина, К. Н.** Особенности вулканизации ненаполненных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров., С. И. Вольфсон // Сборник материалов научной школы с международным участием «Новые материалы и технологии переработки полимеров». – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – С. 113.

2. **Слободкина, К. Н.** Низкотемпературная вулканизация наполненных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров., С. И. Вольфсон // Сборник материалов конференции «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений». – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – С. 144–147

3. **Слободкина, К. Н.** Адгезионные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированного тиоколом / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров., С. И. Вольфсон // Сборник тезисов III конференции «Каучук и Резина – 2013: традиции и новации». – Москва: ООО «Издательство «Каучук и резина», 2013. – С. 26-27.

4. **Слободкина, К. Н.** Эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Р. М. Гарипов, С. И. Вольфсон // сборник материалов II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024 – С. 407.

5. **Слободкина, К. Н.** Маслобензостойкие композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Р. М. Гарипов, С. И. Вольфсон // Сборник докладов международной научно-технической конференции с международным участием «Перспективные материалы и технологии» (ПМТ-2024). – Москва: Изд-во РТУ МИРЭА, 2024. – С. 246-249

6. **Слободкина, К. Н.** Влияние модифицирующих добавок на адгезионные свойства композиций «БНК-тиокол» / К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Сборник материалов IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 547-548.

7. **Слободкина, К. Н.** Адгезионные свойства эластомерных композиций на основе БНК / К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // Сборник материалов IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» Казань: Изд. КНИТУ, 2024 – С. 550.

8. **Слободкина, К. Н.** Композиции герметизирующего назначения на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, С. И. Вольфсон, Т. В. Макаров, К. Б. Вернигоров, Р. М. Гарипов, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов // сборник статей VII международной научно-технической конференции «Минские чтения – 2024». – Минск: Изд-во БГТУ, 2024. – С. 308-310.