

Оригинальная статья

**Влияние состава и технологии
изготовления композиций на структуру и свойства
морозостойких резин на основе смесей
полярных и неполярных каучуков**

**В. В. Мухин^{✉,1}, Н. Н. Петрова¹, Н. Н. Лазарева¹,
С. Н. Данилова¹, Н. В. Шадрин²**

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
г. Якутск, Российская Федерация

²Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Российская Федерация

[✉]mvvnj@yandex.ru

Аннотация

Резины для создания уплотнительных устройств, эксплуатирующихся в условиях Крайнего Севера, в том числе в Республике (Саха) Якутия, должны обладать стойкостью к рабочим средам, морозо-, износостойкостью и приемлемыми физико-механическими свойствами. Некоторые из перечисленных свойств являются взаимоисключающими и не всегда достижимы в материалах на основе индивидуального каучука. Для создания резин уплотнительного назначения с сочетанием необходимых свойств перспективным может являться использование смесей каучуков. В работе исследованы модельные рецептуры на основе смесей полярного бутадиен-нитрильного (БНКС-18), неполярных бутадиенового (СКД) и изопренового (СКИ-3) каучуков. Выбор удовлетворительно морозостойкого каучука БНКС-18 обусловлен стремлением обеспечения достаточной стойкости разрабатываемых материалов в углеводородных рабочих средах. В свою очередь, смесь из неполярных диеновых каучуков СКД и СКИ-3 выбрана для дальнейшего улучшения низкотемпературных свойств и придания дополнительной стойкости в полярных рабочих жидкостях. Добавление СКИ-3 также обеспечивало подавление кристаллизации бутадиенового каучука СКД. Установлено, что с повышением содержания БНКС-18 происходит улучшение физико-механических свойств, износостойкости, стойкости к неполярным углеводородным маслам, а также снижение низкотемпературных свойств и стойкости к полярным маслам. Дополнительно были проведены исследования структуры полученных материалов методом атомно-силовой микроскопии, доказавшие равномерность распределения частиц дисперсной фазы, размеры которой не превышают 1–5 мкм. Оптимальное соотношение бутадиен-нитрильного и диеновых каучуков 70:30 (масс. ч.) соответственно. Именно при таком соотношении получены эластомерные материалы, которые отвечают требованиям для создания из них уплотнительных устройств для работы в условиях холодного климата.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, бутадиеновый каучук, изопреновый каучук, смеси каучуков, резина, морозостойкость, износостойкость

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Госзадание № FSRG-2023-0026).

Для цитирования: Мухин В.В., Петрова Н.Н., Лазарева Н.Н., Данилова С.Н., Шадрин Н.В. Влияние состава и технологии изготовления композиций на структуру и свойства морозостойких резин на основе смесей полярных и неполярных каучуков. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2023;28(2):346–357. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2023-28-2-346-357>

Composition and technology effect on the structure and properties of frost-resistant elastomeric materials based on blends of polar and nonpolar rubbers

V. V. Mukhin^{✉,1}, N. N. Petrova¹, N. N. Lazareva¹, S. N. Danilova¹, N. V. Shadrinov²

¹Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation

²Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

✉mvvnj@yandex.ru

Abstract

Elastomeric materials for sealing devices operated in the Far North, including the Republic of Sakha (Yakutia), must be resistant to working environments and have frost and wear resistance with acceptable physical and mechanical properties. Some of the listed properties are mutually exclusive and are not always achievable in materials based on individual rubber. Thus, one promising method for sealing elastomeric materials is the use of rubber mixtures. In this study, model blends based on nitrile-butadiene (BNKS-18), butadiene (SKD), and isoprene (SKI-3) rubbers were studied. Nitrile butadiene rubber was chosen as the component of the mixture responsible for resistance to working environments, and diene rubbers (SKD and SKI-3) were chosen as the components responsible for frost resistance. The addition of SKI-3 also suppressed the crystallization of SKD butadiene rubber. An increase in the BNKS-18 content enhanced the physical and mechanical properties and resistance to wear and non-polar oils. A decrease in low-temperature properties and resistance to polar oils was also observed. Additionally, studies of the structure of the obtained materials by atomic force microscopy were carried out, which proved the uniformity of the distribution of particles of the dispersed phase, the size of which did not exceed 1-5 μm . The optimal ratio of butadiene-nitrile to diene rubbers was 70:30 phr. At this ratio, the obtained elastomeric materials meet the requirements of sealing materials for operation in cold climates.

Keywords: nitrile rubber, butadiene rubber, isoprene rubber, rubber mixture, elastomeric material, frost resistance, wear resistance

Funding. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Grant Number №FSRG-2023-0026).

For citation: Mukhin V.V., Petrova N.N., Lazareva N.N., Danilova S.N., Shadrinov N.V. Composition and technology effect on the structure and properties of frost-resistant elastomeric materials based on blends of polar and nonpolar rubbers. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2023;28(2):346–357. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2023-28-2-346-357>

Введение

В настоящее время существует проблема создания морозостойких уплотнительных материалов, работоспособных в среде масел и топлив различной природы. Особую актуальность решение этой проблемы имеет для техники, эксплуатирующейся в районах Крайнего Севера, где к уплотнительным устройствам предъявляются жесткие требования. Материалы уплотнительного назначения, которые применяются в составе этих устройств, должны отвечать целому ряду различных требований. Так, например, уплотнительные эластомерные материалы должны обладать высокими релаксационными свойствами (остаточная деформация сжатия (ОДС) ниже 80 %), стойкостью к воздействию агрес-

сивных рабочих сред (малые степени набухания) и приемлемыми физико-механическими характеристиками (условная прочность не менее 7 МПа). Одновременно они должны обладать достаточной морозостойкостью, которая может быть охарактеризована низкой температурой стеклования и высоким значением коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению (не менее 0,2 для неподвижных уплотнительных устройств) [1–3]. Стоит отметить, что использование нескольких показателей для описания морозостойкости эластомеров предпочтительнее. Это обусловлено тем, что применение только температуры стеклования не позволяет точно установить минимальную температуру работоспособности для уплотнительных устройств [4, 5].

Для создания подобных уплотнительных устройств в качестве полимерной основы наиболее часто применяются бутадиен-нитрильные каучуки БНКС-18 или СКН-18. Они являются каучуками специального назначения с удовлетворительными низкотемпературными характеристиками с температурой стеклования $T_C \approx -49$ °С. Их широкое применение обусловлено доступностью и относительно низкой стоимостью при наличии весьма универсальных эксплуатационных свойств [6]. Для резин уплотнительного назначения на основе этих каучуков минимальная температура работоспособности составляет $-45 \div -55$ °С, при более низкой температуре они теряют свою эластичность и становятся хрупкими. Повысить морозостойкость можно путем введения пластификаторов, которые повышают гибкость и подвижность [7–9]. Однако установлено, что резины теряют свои эксплуатационные свойства по мере вымывания пластификатора рабочей средой [10, 11], что существенно ограничивает возможности их применения. Перспективной основой для создания уплотнительных устройств повышенной морозостойкости являются пропиленоксидные (СКПО, $T_C = -74$ °С) и эпихлоргидриновые (Hydrin T6000, $T_C = -62$ °С) каучуки, которые несмотря на полное вымывание пластификатора демонстрируют сохранение практически всех эксплуатационных свойств [12–15]. Данные каучуки могут обеспечивать работоспособность уплотнительных устройств для температур ниже -55 °С, однако на данный момент они мало распространены на рынке, что не позволяет их массово применять в промышленности.

Каучуки общего назначения имеют приемлемые низкотемпературные свойства (например, бутадиеновый каучук СКД, $T_C < -100$ °С; изопреновый каучук, $T_C = -70$ °С) [16]), но они не обладают стойкостью в неполярных углеводородных рабочих средах и демонстрируют чрезмерно высокие степени набухания. Данный факт не позволяет использовать их в качестве полимерной основы для создания уплотнительных эластомеров, предназначенных для работы в средах углеводородной природы. Однако подобные каучуки могут проявлять высокую стабильность, наоборот, в полярных рабочих средах из-за значительного различия химического состава, по сравнению с БНКС-18.

Одним из решений вышеуказанной проблемы может стать создание морозостойких и масло-

стойких резин на основе смесей каучуков [17]. Большинство смесей эластомеров являются термодинамически несовместимыми и образуют гетерогенные системы [18]. Однако, меняя соотношение ингредиентов, их последовательность и технологию введения, можно регулировать фазовую морфологию смесей. Использование подобного подхода позволяет в достаточно широких пределах регулировать эксплуатационные свойства создаваемого эластомерного материала. Стоит также учитывать тот факт, что у резин на основе смесей полимеров свойства материалов могут превосходить прогнозируемые аддитивные свойства, которые рассчитываются из предположения, что вклад отдельного компонента напрямую зависит от его соотношения с остальными.

Для создания резин уплотнительного назначения часто используются смеси каучуков, например: бутадиен-нитрильного с эпихлоргидриновыми [19], эпихлоргидринового с пропиленоксидным [20], бутадиен-нитрильного с изопреновым [21] и натуральным [22] и др. Перспективным способом дальнейшего улучшения свойств резин на основе смесей каучуков является введение третьего компонента, который может повысить степень дисперсности фаз эластомерной системы [23] и благоприятно повлиять на эксплуатационные свойства.

В качестве объектов для исследования были выбраны смеси на основе бутадиен-нитрильного (БНКС-18), бутадиенового (СКД) и изопренового (СКИ-3) каучуков. БНКС-18 не обладает достаточными низкотемпературными свойствами для надежной эксплуатации в условиях Крайнего Севера, но он все равно широко используется для создания материалов уплотнительного назначения для различных углеводородных сред за счет своей технологичности, доступности и приемлемых физико-механических свойств. В свою очередь, добавление в рецептуру труднокристаллизующейся смеси [2] диеновых каучуков с низкой температурой стеклования СКД и СКИ-3, которые были предварительно совмещены в виде отдельной маточной смеси (СКД:СКИ-3 = 80:20), должно положительно сказаться на морозостойкости вулканизатов. Наличие в рецептуре маточной смеси на основе неполярных каучуков должно также повысить стойкость к полярным маслам.

Целью исследования является изучение влияния состава полимерных компонентов и техно-

логии смешения резиновых смесей на структуру и свойства резин на базе композиций полярного, бутадиен-нитрильного и неполярных диеновых каучуков для создания уплотнительных резин для техники, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера.

Методы и материалы исследования

В данной работе рассматриваются резины на основе выше перечисленных каучуков: бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18 (ТУ 38.30313-2006), изопреновый каучук СКИ-3 (ТУ 2294-037-48158319-2010), бутадиеновый каучук СКД (ТУ 38.403750-2001). На основе выбранных эластомеров была разработана модельная рецептура резины (табл. 1) с эффективной вулканизирующей системой, где в качестве активаторов вулканизации использовали стеариновую кислоту и оксид цинка, в качестве ускорителей вулканизации выступали сульфенамид Ц и морфолин, а сера – как вулканизирующий агент. Кроме того, в рецептуре в качестве наполнителя имелись технический углерод П803 и противостаритель – неозон Д. В качестве ингредиента для улучшения низкотемпературных свойств и снижения вязкости смеси применен пластификатор дибутилфталат (ДБФ).

Смешение производили с использованием маточной смеси из неполярных каучуков, т. е.

предварительно совмещали СКИ-3 и СКД, а затем эту смесь вводили в БНКС-18. Данный способ смешения позволяет достичь соизмеримых вязкостей смешиваемых разнородных фаз каучуков и улучшения диспергирования всех ингредиентов в объеме смеси.

Резиновые смеси готовили на пластикордере Plastograph EC Plus (Brabender GmbH&Co.KG, Германия). Для создания резиновых смесей процесс смешения проводили при 40 °С и скорости 40 об./мин. Далее для формования образцов применялись вальцы Polymix 110L (Brabender GmbH&Co.KG). Вулканизацию проводили 35 минут при 150 °С, используя пресс GT-7014-H10C (GOTECH, Тайвань).

Далее определяли основные свойства:

- кинетика вулканизации исследованных образцов при 150 °С определена по ГОСТ Р 54547-2011 на реометре RPA-2000 («Alpha Technologies», США);
- основные физико-механические характеристики исследованных образцов резин определяли по ГОСТ 270-75, используя разрывную машину Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония);
- релаксационные свойства образцов охарактеризовали с помощью ОДС (метод Б по ГОСТ 9.029-74): для этого исследуемые образцы резин в виде цилиндров, высотой 10 мм, выдерживали под постоянной нагрузкой в течение 72 ч

Таблица 1

Рецептура резин на основе смесей бутадиен-нитрильного (БНКС-18) и диеновых (СКД, СКИ-3) каучуков

Table 1

Elastomeric blends composition based on mixtures of nitrile-butadiene (BNKS-18) and diene (SKD, SKI-3) rubbers

Ингредиент	Смесь 1 (0:100)	Смесь 2 (10:90)	Смесь 3 (30:70)	Смесь 4 (40:60)	Смесь 5 (50:50)	Смесь 6 (60:40)	Смесь 7 (70:30)	Смесь 8 (100:0)
БНКС-18	0,0	10,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	100,0
Маточная смесь СКД+СКИ-3	100,0	90,0	70,0	60,0	50,0	40,0	30,0	0,0
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Морфолин	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфенамид Ц	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Неозон Д	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Технический углерод П803	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
ДБФ	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Сера	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

при 100 °С, затем, после снятия нагрузки и охлаждения до комнатной температуры, фиксировали значения эластического восстановления;

– степень набухания была определена, используя ГОСТ 9.030-74, образцы выдерживали при температуре 90 °С в среде неполярного минерального углеводородного гидравлического масла ВМГЗ и полярного синтетического масла Б-3В на основе сложных эфиров в течение 24 ч;

– коэффициент морозостойкости (K_B) по эластическому восстановлению после сжатия определяли по ГОСТ 13808-79 на приборе ВН 5303 («Полимермаш групп», Россия), образцы охлаждали до –50 °С с использованием жидкого азота и этилового спирта;

– объемный износ определяли согласно ГОСТ 23509-79, износ исследуемых образцов проводили на наждачной бумаге Р150 в течение 5 минут на приборе МИ-2 («Полимермаш групп») с использованием груза с массой 2,6 кг;

– температура стеклования образцов была исследована с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC204F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), где образцы массой 0,015 г помещали в алюминиевые тигли и подвергали нагреву от –100 до 20 °С при постоянной скорости нагревания 20 °С/мин;

– для исследования фазовой морфологии образцов резин на основе смесей каучуков были получены микрофотографии с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima (NT-MTD, Россия) с использованием метода полуконтактного сканирования с кантилевером NSG01 с резонансной частотой 115–190 кГц и с силовой константой 2,5–10 Н/м. Область зондирования составляла 10 × 10 мкм.

Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 2 приведены данные по кинетике вулканизации исследованных смесей.

Значения ΔM косвенно характеризуют степень поперечного сшивания вулканизата. Это позволяет прогнозировать жесткость получаемых резин, так как при больших значениях максимального крутящего момента будут получаться материалы с более высокими значениями модуля упругости [24]. Как видно из значений ΔM , приведенных в табл. 2, получения более жестких вулканизатов следует ожидать при содержании БНКС-18 от 30 масс.ч. и выше. Время достижения оптимума вулканизации, принятого за t_{90} , для всех смесей является соизмеримым и составляет в среднем 13,2 мин. Это свидетельствует о том, что вулканизирующая система обеспечивает технологичность и приемлемые параметры вулканизации резин.

Таблица 2

Кинетика вулканизации для резин на основе смесей бутадиен-нитрильного (БНКС-18) и диеновых (СКД, СКИ-3) каучуков

Table 2

Vulcanization kinetics for elastomeric materials based on mixtures of nitrile-butadiene (BNKS-18) and diene (SKD, SKI-3) rubbers

Свойство	Смесь 1 (0:100)	Смесь 3 (30:70)	Смесь 5 (50:50)	Смесь 7 (70:30)	Смесь 8 (100:0)
M_{\min} , дН·м	1,67	1,92	1,89	1,88	1,55
M_{\max} , дН·м	8,80	11,28	11,13	10,11	10,48
ΔM , дН·м	7,13	9,36	9,24	8,23	8,93
t_s , мин	2,64	2,49	2,29	2,20	2,14
t_{10} , мин	4,52	4,24	4,10	4,09	4,10
t_{50} , мин	8,22	7,67	7,57	7,82	7,94
t_{90} , мин	14,21	12,86	12,69	12,84	13,33

Примечание. M_{\min} – минимальный крутящий момент; M_{\max} – максимальный крутящий момент; ΔM – разность крутящих моментов; t_s – время начала вулканизации; t_{10} , t_{50} и t_{90} – время достижения заданной степени (%) вулканизации.

Note. M_{\min} – minimum torque; M_{\max} – maximum torque; ΔM – torque difference; t_s – vulcanization start time; t_{10} , t_{50} and t_{90} – time needed to reach a specific vulcanization degree (%).

**Свойства исследованных резин на основе смесей бутадиен-нитрильного (БНКС-18)
и диеновых (СКД, СКИ-3) каучуков**

**Properties of the studied elastomeric materials based on mixtures of nitrile-butadiene (BNKS-18)
and diene (SKD, SKI-3) rubbers**

Свойство	Смесь 1 (0:100)	Смесь 2 (10:90)	Смесь 3 (30:70)	Смесь 4 (40:60)	Смесь 5 (50:50)	Смесь 6 (60:40)	Смесь 7 (70:30)	Смесь 8 (100:0)
f_p , МПа	4,2±1,2	3,2±1,0	5,1±1,6	7,3±1,5	6,8±1,5	7,4±1,1	7,6±1	9,6±1,5
ε_p , %	160±46	166±16	227±26	260±18	263±13	273±3	305±20	353±26
$f_{100\%}$, МПа	2,0±0,2	2,2±0,3	2,6±0,3	2,8±0,4	2,7±0,4	2,8±0,3	2,7±0,3	2,8±0,4
C , %	61,2±5,3	59,5±11,1	58,1±4,1	60,8±7,0	64,6±7,3	65,3±7,9	61,2±5,3	74,1±9,6
ΔV , см ³	1,49±0,29	1,21±0,24	1,16±0,25	1,11±0,16	0,98±0,19	1,09±0,10	1,08±0,15	1,24±0,11
$Q_{\text{ВМГЗ}}$, %	46,99±3,74	42,68±2,64	32,25±3,94	24,09±4,89	22,54±3,31	16,37±3,39	14,00±4,38	2,31±1,17
$Q_{\text{Б-3В}}$, %	26,31±3,58	31,04±2,42	28,46±2,55	32,83±2,60	33,22±3,59	34,39±5,88	34,75±3,23	28,05±4,79
K_B	0,86±0,22	0,74±0,13	0,52±0,11	0,51±0,14	0,48±0,04	0,54±0,16	0,50±0,07	0,34±0,13
T_c , °С	-69,3	-65,6	-66,9	-63,6	-62,6	-63,6	-54,3	-52,2

Примечание. f_p – условная прочность; ε_p – относительное удлинение; $f_{100\%}$ – условное напряжение при 100% удлинении; C – ОДС; ΔV – объемный износ; $Q_{\text{ВМГЗ}}$ – степень набухания в масле ВМГЗ; $Q_{\text{Б-3В}}$ – степень набухания в масле Б-3В; K_B – коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре -50 °С; T_c – температура стеклования.

Note. f_p – tensile strength; ε_p – elongation at break; $f_{100\%}$ – tensile stress at 100% elongation; C – compression set; ΔV – volumetric wear; $Q_{\text{ВМГЗ}}$ – swelling degree in VMGZ oil; $Q_{\text{Б-3В}}$ – swelling degree in B-3V oil; K_B – frost resistance coefficient with tension at -50 °С; T_c – glass transition temperature.

В табл. 3 приведены свойства исследованных смесей.

Низкое значение условной прочности для резины из смеси 1 на основе диеновых каучуков СКД и СКИ-3 может быть объяснено наличием в рецептуре малоактивного технического углерода П803. Далее при добавлении БНКС-18 происходит дальнейшее снижение показателя за счет образования грубодисперсной гетерогенной системы, что, по-видимому, связано с малым содержанием БНКС-18 и его недостаточно равномерным распределением (смесь 2). Данные каучуки являются термодинамически не совместимыми, однако, из-за малой скорости расслоения полимерных компонентов на их основе можно получить технически ценные вулканизаты [11]. По мере повышения содержания БНКС-18 происходит увеличение условной прочности (смесь 3). Далее, при постепенном увеличении содержания бутадиен-нитрильного каучука до 70 масс.ч. в резинах из смесей 4–7, условная прочность практически не меняется. Резина на основе смеси 8 (100 масс.ч. БНКС-18) демонстрирует максимальные значения условной прочности. Также с увеличением содержания БНКС-18 наблюдается

повышение показателя относительного удлинения и условного напряжения при 100%-м удлинении. Было обнаружено, что вулканизаты смесей 3–6 являются более жесткими и имеют повышенные значения $f_{100\%}$. Это подтверждает прогноз, сделанный при проведении реометрии. Подобные изменения показателей могут быть объяснены постепенным преобладанием фазы более свулканизованного бутадиен-нитрильного каучука и уменьшением размеров элементов фазовой морфологии.

ОДС для резин из смесей 1–7 является показателем, мало зависящим от состава, он остается практически неизменным при среднем значении 65,3 %. Подобное значение является допустимым в соответствии с требованиями, предъявляемыми к резинам уплотнительного назначения. Наибольшее значение ОДС, близкое к критическому значению, наблюдается у резины на основе чистого БНКС-18.

Для показателей объемного износа наблюдается отклонение от закона аддитивности свойств в отрицательную сторону, что является положительным фактом. Это позволило получить более износостойкие эластомеры – смеси 2–7, у кото-

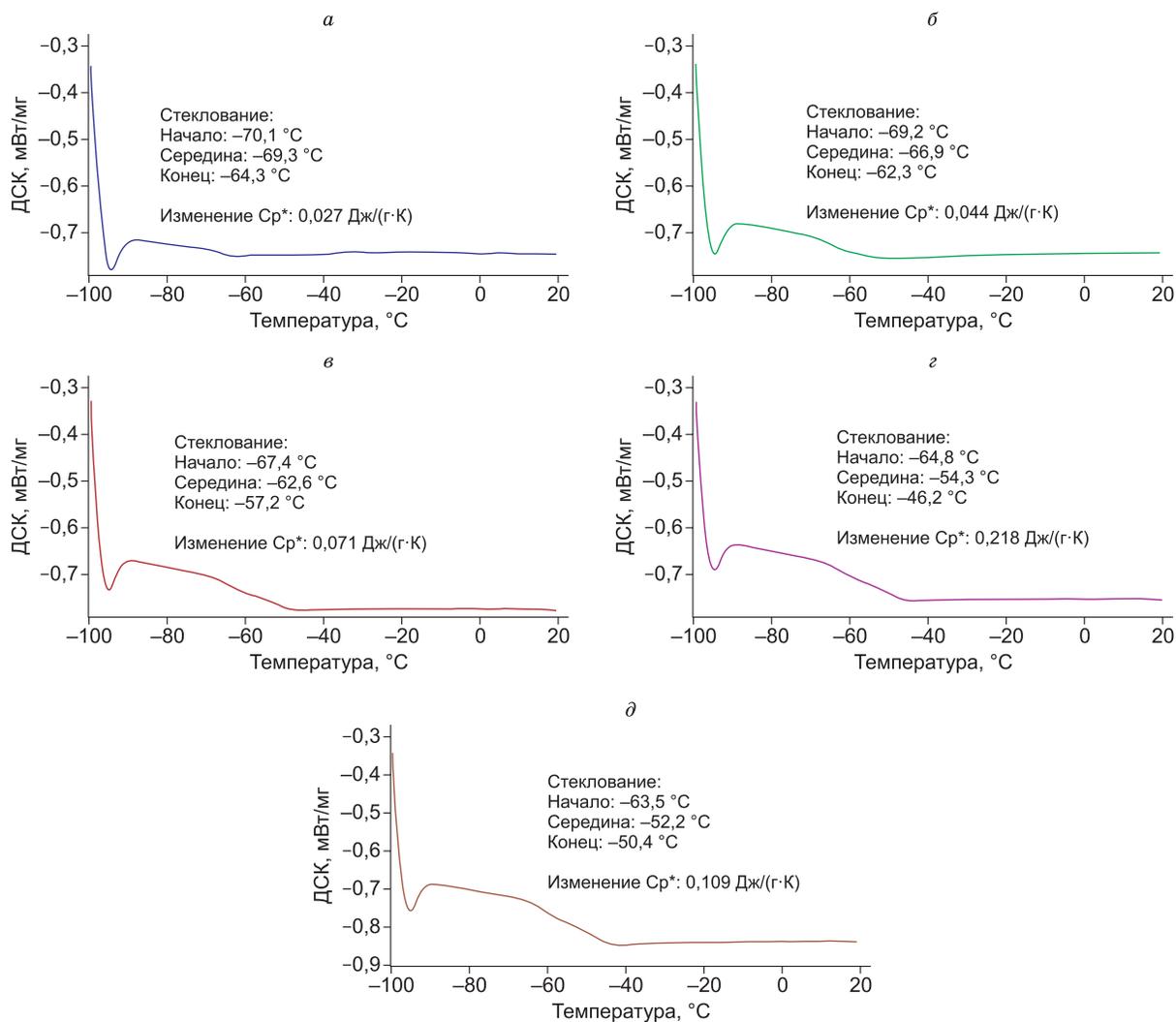


Рис. 1. Термограммы резин на основе смесей бутадиен-нитрильного и диеновых каучуков с содержанием БНКС-18:СКД, СКИ-3: а – смесь 1 (0:100), б – смесь 3 (30:70), в – смесь 5 (50:50), г – смесь 7 (70:30), д – смесь 8 (100:0)

Fig. 1. Thermograms of the elastomeric materials based on mixtures of nitrile-butadiene and diene rubbers containing BNKS-18:SKD, SKI-3: а – Blend 1 (0:100), б – Blend 3 (30:70), в – Blend 5 (50:50), г – Blend 7 (70:30), д – Blend 8 (100:0)

рых ΔV практически одинаков и, в среднем, составляет $1,11\text{ см}^3$. Полученное значение ниже на 19 % среднего значения объемного износа резин из смесей 1 и 8 на основе индивидуальных каучуков.

В свою очередь, степень набухания в полярном гидравлическом масле ВМГЗ является полностью аддитивной величиной, и с повышением содержания БНКС-18 происходит постепенное увеличение стойкости материалов в среде. В случае набухания исследованных материалов в полярном масле Б-3В тенденция к повышению стойкости в среде, наоборот, наблюдается с повышением содержания диеновых каучуков СКД и СКИ-3.

Коэффициент морозостойкости разработанных материалов ожидаемо снижается при повышении содержания в составе композиций бутадиен-нитрильного каучука. Однако все исследуемые резины на основе смесей имеют соответствующие требованиям показатели K_B и могут быть работоспособны при температурах ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для более точной характеристики низкотемпературных свойств необходимо рассмотреть термограммы ДСК и температуры стеклования, приведенные на рис. 1.

Для исследованных резин (см. рис. 1) наблюдается наличие одной температуры стеклования, что нехарактерно для эластомеров на основе смесей каучуков. Это, возможно, обусловлено

близостью и слиянием температур стеклования у БНКС-18 ($T_c = -46,6^\circ\text{C}$) и СКИ-3 ($T_c = -61,0^\circ\text{C}$) в присутствии пластификатора, который сдвигает обе T_c в область более низких температур. Для СКД применяемая методика проведения эксперимента не позволяет зафиксировать температуру стеклования вследствие ее крайне низкой величины ($T_c < -100^\circ\text{C}$). На всех термограммах не наблюдается признаков процессов кристаллизации, которая характерна для индивидуальных СКИ-3 и СКД. Вероятно, подобное явление может быть обусловлено взаимоподавлением кристаллизации фаз диеновых каучуков при их постоянном соотношении в маточной смеси (СКД:СКИ-3 = 80:20), так как данный эффект проявляется вне зависимости от содержания маточной смеси в рецептуре.

В случае смесей из полимеров, значительно различающихся по химическому составу и физическим свойствам, при исследовании образцов методом атомно-силовой микроскопии можно визуализировать участки поверхности, различающиеся по фазовому составу. Известно, что при амплитудном детектировании топографии образца параллельно производится картирование фазового распределения в объеме, что дает возможность исследования фазового распределения разных смесей каучуков. Фазовые изображения исследованных резин, полученные методом АСМ, представлены на рис. 2 [17]. На этих микрофотографиях более темные цвета отвечают за более жесткие области. На АСМ-изображениях заметны темные участки в фазовом контрасте, характеризующие фазовое разделение гетерогенной смеси.

На всех микрофотографиях резин на основе смеси каучуков (см. рис. 2, а–г) дисперсная фаза равномерно распределена в дисперсионной среде. Из-за ограниченной термодинамической совместимости каучуков СКИ-3 и СКД можно заметить образование гетерогенной системы (см. рис. 2, а), где преобладает более жесткий СКД. При наличии в рецептуре БНКС-18 (см. рис. 2, б) можно отчетливо наблюдать элементы фазовой морфологии, размеры которых составляют от 1 до 2 мкм, по всей видимости, соответствующие более мягкому СКИ-3. При равном соотношении БНКС-18 и неполярных каучуков (см. рис. 2, в) происходит обращение фаз и далее дисперсионной средой служит более темная фаза бутадиенитрильных каучуков, которая является более

жесткой и вязкой, по сравнению с СКД и СКИ-3. В данном случае наблюдается увеличение размеров элементов фазовой морфологии. С увеличением содержания БНКС-18 до 70 масс.ч. зафиксировано более равномерное распределение фаз, при этом фазовые элементы имеют размеры от 1 до 2 мкм (см. рис. 2, г). Возможно, белые шумы, которые прослеживаются во время зондирования, являются результатом амплитудного колебания кантилевера во время сканирования из-за шероховатой поверхности скола образца, что обусловлено более равномерным распределением смесей каучуков. На микрофотографии резины на основе индивидуального БНКС-18 в виде элементов дисперсной фазы были выявлены частицы технического углерода П803 (см. рис. 2, д). Видно, что технический углерод находится в объеме БНКС-18 в виде черных участков, которые распределены в фазе в виде агломераций.

После сопоставления всех исследованных свойств было установлено, что оптимальным сочетанием свойств обладает резина из смеси 7, где содержание БНКС-18 составляет 70 масс.ч., а неполярных каучуков СКД и СКИ-3 – 30 масс.ч. Несмотря на то что у резины 7 наблюдается более низкие условная прочность (на 21 %), относительное удлинение (на 14 %) и стойкость к агрессивным рабочим средам по сравнению с резиной из смеси 8 на основе индивидуального БНКС-18, она демонстрирует более низкие значения ОДС (на 18 %), высокие значения износостойкости (на 15 %) и коэффициента морозостойкости (на 47 %) в сочетании с более низкой температурой стеклования (на $2,1^\circ\text{C}$). Совокупность полученных характеристик разработанного материала, отвечающая предъявляемым требованиям для морозостойких и износостойких уплотнительных эластомеров, позволяет рекомендовать его применение в качестве уплотнительной резины для эксплуатации в условиях холодного климата. На основании данного соотношения была разработана резина (патент РФ № 2705069), которая рекомендуется для широкого применения для производства уплотнительных деталей для техники Севера.

Заключение

В результате проведенной работы доказана перспективность использования смесей каучуков различной природы в качестве основы для со-

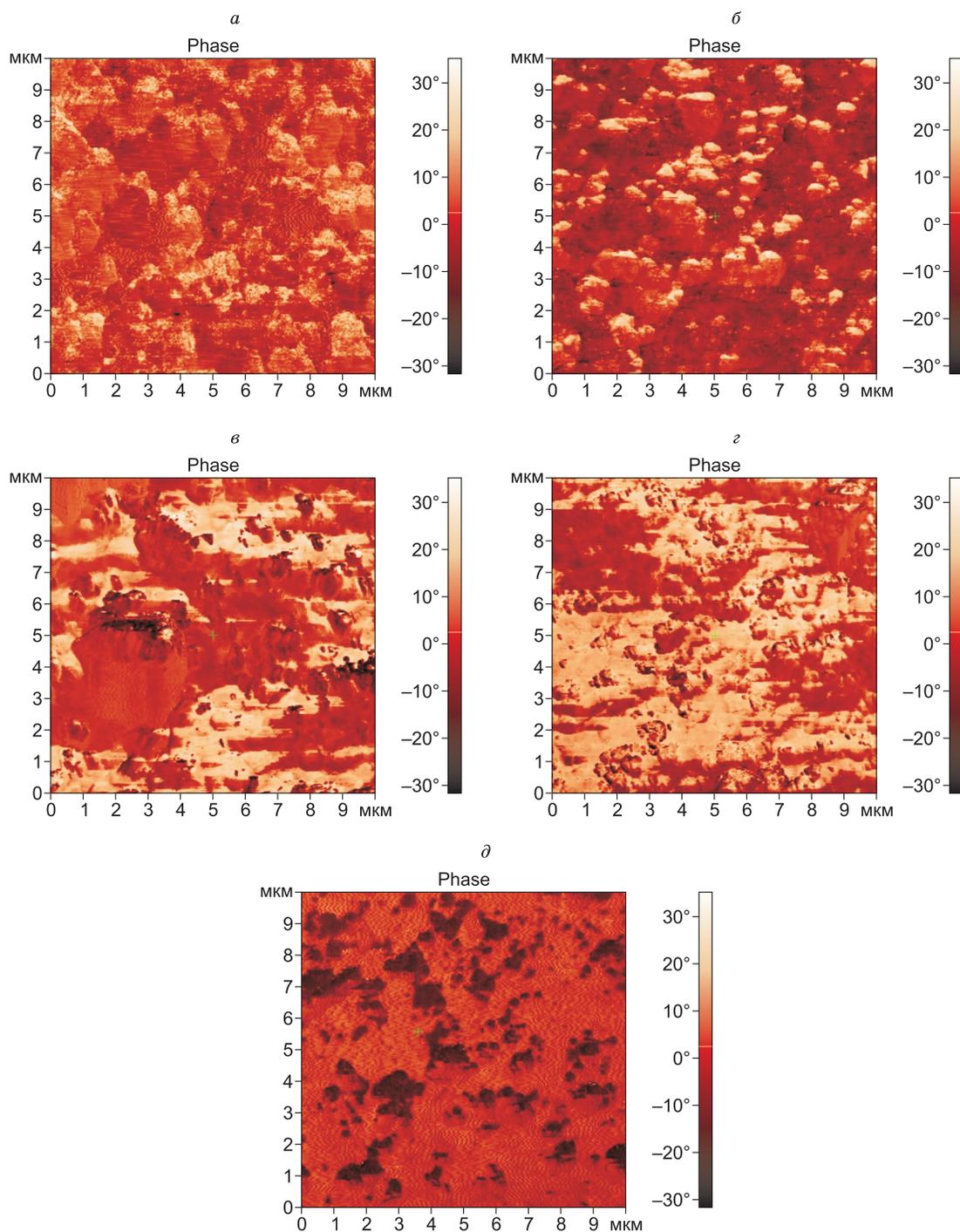


Рис. 2. Фазовые микрофотографии резин на основе смесей бутадиен-нитрильного и диеновых каучуков с содержанием БНКС-18:СКД, СКИ-3 соответственно: *a* – смесь 1 (0:100), *б* – смесь 3 (30:70), *в* – смесь 5 (50:50), *г* – смесь 7 (70:30), *д* – смесь 8 (100:0)

Fig. 2. Phase micrographs of the elastomeric materials based on mixtures of nitrile-butadiene and diene rubbers containing BNKS-18:SKD, SKI-3, respectively: *a* – Blend 1 (0:100), *б* – Blend 3 (30:70), *в* – Blend 5 (50:50), *г* – Blend 7 (70:30), *д* – Blend 8 (100:0)

здания резин уплотнительного назначения. Показано влияние соотношения полимерных компонентов и технологии смешения на структуру и

свойства получаемых резин. Использование подобного метода позволяет сочетать свойства, которые не всегда достижимы для резин на основе

индивидуального каучука. Так, например, в разработанной оптимальной рецептуре (смесь 7) наблюдается сочетание приемлемых физико-механических свойств и стойкости в агрессивных рабочих средах с высокими износостойкостью и морозостойкостью.

Дальнейшим направлением работы является оценка работоспособности разработанных резин в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации техники в регионах Крайнего Севера.

Список литературы / References

1. Кондаков Л.А., Голубев А.И., Овандер В.Б. и др. *Уплотнения и уплотнительная техника*. М.: Машиностроение; 1986. 464 с.

Kondakov L.A., Golubev A.I., Ovander V.B. et al. *Sealings and sealing devices*. Moscow: Mashinostroenie; 1986. 464 p. (In Russ.)

2. Bukhina M.F., Kurlyand S.K. *Low-Temperature Behaviour of Elastomers*. Boca Ranton: CRC Press; 2007. 188 p. <https://doi.org/10.1201/b12239>

3. Мухин В.В., Петрова Н.Н., Капитонов Е.А., Афанасьев А.В. Разработка стойких к авиационным синтетическим маслам резин на основе смесей нитрильных и диеновых каучуков. *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. 2016;6(56):41–50.

Mukhin V.V., Petrova N.N., Kapitonov Ye.A., Afanasev A.V. Development of aircraft synthetic oil resistant rubbers based on mixture of nitrile and diene rubbers. *Vestnik of North-Eastern Federal University*. 2016;6(56):41–50. (In Russ.)

4. Akulichev A.G., Echtermeyer A.T., Persson B.N.J. Interfacial leakage of elastomer seals at low temperatures. *International journal of pressure vessels and piping*. 2018;160:14–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2017.11.014>

5. Kömmling A., Jaunich M., Pourmand P., Wolff D., Hedenqvist M. Analysis of O-ring seal failure under static conditions and determination of end-of-lifetime criterion. *Polymers*. 2019;11(8):1251. <https://doi.org/10.3390/polym11081251>

6. Jiang B., Jia X., Wang Z., Wang T., Guo F., Wang Y. Influence of thermal aging in oil on the friction and wear properties of nitrile butadiene rubber. *Tribology Letters*. 2019;67:1–10. <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1201-8>

7. Чайкун А.М., Наумов И.С., Алифанов Е.В. Резиновые уплотнительные материалы (обзор). *Труды ВИАМ*. 2017;1(49):99–106. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-1-12-12>

Chaykun A.M., Naumov I.S., Alifanov Ye.V. Rubber sealing materials (overview). *Trudy VIAM*. 2017;1(49):99–106. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-1-12-12>. (In Russ.)

8. Kim D.Y., Kim G.H., Nam G.M., Kang D.G., Seo K.H. Oil resistance and low-temperature characteristics of plasticized nitrile butadiene rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019;136(32):47851. <https://doi.org/10.1002/app.47851>

9. Fedorova A.F., Davydova M.L., Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Pavlova V.V., Fedorov A.L. Investigation of the effect of plasticizer injection technology on the properties of epichlorohydrin rubbers. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2021;53(7):757–768. <https://doi.org/10.1177/0095244320967029>

10. Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиен-нитрильного каучуков. *Каучук и резина*. 2002;(3):6–10.

Petrova N.N., Popova A.F., Fedotova Ye.S. Study of the effect of low temperatures and hydrocarbon media on the properties of rubbers based on propylene oxide and butadiene-nitrile rubbers. *Kauchuk i rezina*. 2002;(3):6–10. (In Russ.)

11. Lou W., Zhang W., Wang H., Jin T., Liu X. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature. *Engineering Failure Analysis*. 2018;92:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.05.006>

12. Klingender R.C. *Handbook of specialty elastomers*. Boca Ranton: CRC Press; 2008. 576 p.

13. Портнягина В.В., Петрова Н.Н., Заровняев Б.Н. Исследование работоспособности уплотнительных резин горнодобывающей техники в экстремальных климатических условиях Севера. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2014;9:371–380.

Portnyagina V.V., Petrova N.N., Zarovnyayev B.N. Study of operability of sealing rubbers of mining equipment in extreme climatic conditions of North. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*. 2014;9:371–380. (In Russ.)

14. Mukhin V.V., Petrova N.N., Portnyagina V.V., Fedorov A. L., Baisheva A.V. Investigation of the plasticizer content effects on the operability of the epichlorohydrin rubber based elastomeric material during full-scale test under cold climate conditions and hydrocarbon medium influence. *Materials Science Forum*. 2018;945:417–421. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.945.417>

15. Haldeeva A.R., Davydova M.L., Sokolova M.D. Development of frost-resistant rubber based on epichlorohydrin rubber of Hydriin T6000 brand. *Materials Science Forum*. 2019;945:356–361. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.945.356>

16. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. *Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты*. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ»; 2012. 744 с.

Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. *Handbook of Rubber Technologist. Volume 1. Rubbers and ingredients*.

Moscow: ООО "Izdatelskiy tsentr "Tekhinform" MAI"; 2012. (In Russ.)

17. Елисеев О.А., Чайкун А.М., Бузник В.М., Соколова М.Д., Попов С.Н. Основные принципы построения рецептур морозостойких резин для изделий, эксплуатируемых в условиях арктического климата. *Перспективные материалы*. 2015;11:5–18.

Yeliseev O.A., Chaykun A.M., Buznik V.M., Sokolova M.D., Popov S.N. The basic principles of creation of formula cold-resistant rubbers stock for the products maintained in the conditions of the Arctic climate. *Perspektivnye materialy [Advanced materials]*. 2015;11:5–18. (In Russ.)

18. Кулезнев В.Н. *Смеси и сплавы полимеров*. СПб.: Научные основы и технологии; 2013. 216 с.

Kuleznev V.N. *Polymer blends and alloys*. Saint-Petersburg: Scientific foundations and technologies; 2013. (In Russ.)

19. Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Морозостойкая резина на основе комбинации бутадиен-нитрильного и гидриновых каучуков. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2017;60(8):60–64. <https://doi.org/10.6060/tcst.2017608.5474>

Ushmarin N.F., Yegorov Ye.N., Koltsov N.I. Frost-resistant rubber based on a combination of nitrile butadiene and hydride rubbers. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2017;60(8):60–64. <https://doi.org/10.6060/tcst.2017608.5474>. (In Russ.)

20. Гресь И.М., Демидов Д.В., Востриков Д.С., Гусев Д.О., Коваленко В.В., Устинова С.В. Исследование низкотемпературных свойств и стойкости к действию авиационного керосина эластомеров на основе пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2017;11(206):113–117.

Gres I.M., Demidov D.V., Vostrikov D.S., Gusev D.O., Kovalenko V.V., Ustinova S.V. Study of low-temperature properties and resistance to aviation kerosene of elastomers based on propylene oxide and epichlorohydrin rubbers. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstven-*

nogo tekhnicheskogo universiteta. 2017;11(206):113–117. (In Russ.)

21. Дьяконов А.А., Тапьев С.А., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Петрова Н.Н., Винокуров П.В., Кычкин А.К., Стручков Н.Ф. Исследование свойств эластомеров на основе комбинации изопренового и бутадиен-нитрильного каучуков. *Южно-Сибирский научный вестник*. 2021;3(37):93–97. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2021.37.3.003>

Dyakonov A.A., Tapyev S.A., Okhlopkova A.A., Sleptsova S.A., Petrova N.N., Vinokurov P.V., Kychkin A.K., Struchkov N.F. Research of elastomers properties based on combination of isoprene and nitrile butadiene rubbers. *South-Siberian Scientific Bulletin*. 2021;3(37):93–97. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2021.37.3.003>. (In Russ.)

22. Saputra A.H. et al. Degradation of blending vulcanized natural rubber and nitril rubber (NR/NBR) by dimethyl ether through variation of elastomer ratio. *Materials Science and Engineering*. 2018;45(1):012035. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/345/1/012035>

23. Мирошников Ю.П. *Закономерности смешения и формирования фазовой структуры в гетерогенных полимерных системах*: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.;1996. 45 с.

Miroshnikov Yu.P. Regularities of mixing and formation of phase structure in heterogeneous polymer systems: Abstr. ... Diss. Doct. Sci. Moscow. 1996. 45 p. (In Russ.)

24. Жансакова К.С., Русских Г.С., Еремин Е.Н. Влияние ускорителя вулканизации на свойства пористых резин. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. 2021;14(2):215–221. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-0302>

Zhansakova K.S., Russkikh G.S., Yeremin Ye.N. Influence of the vulcanization accelerator on the properties of porous rubbers. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2021;14(2):215–221. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-0302>. (In Russ.)

25. Garcia R., Proksch R. Nanomechanical Mapping of Soft Matter by Bimodal Force Microscopy. *European Polymer Journal*. 2013;49:1897–1906. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.03.037>

Об авторах

МУХИН Василий Васильевич, кандидат технических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0003-1969-8747>, ResearcherID: E-3312-2019, e-mail: mvvnj@yandex.ru

ПЕТРОВА Наталия Николаевна, доктор химических наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0001-7699-7511>, ResearcherID: E-7406-2014, e-mail: pnn2002@mail.ru

ЛАЗАРЕВА Надежда Николаевна, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>, ResearcherID: E-5063-2014, e-mail: nn.lazareva@s-vfu.ru

ДАНИЛОВА Сахаяна Николаевна, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>, ResearcherID: AAZ-5494-2021, e-mail: dsn.sakhayana@mail.ru

ШАДРИНОВ Николай Викторович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-2694-9615>, ResearcherID: A-6417-2014, e-mail: nshadrinov@gmail.com

About the authors

MUKHIN, Vasiliy Vasilevich, Cand Sci. (Eng.), Senior Lecturer, <https://orcid.org/0000-0003-1969-8747>,
ResearcherID: E-3312-2019, e-mail: mvvnj@yandex.ru

PETROVA, Natalia Nikolaevna, Dr. Sci. (Chem.) Professor, <https://orcid.org/0000-0001-7699-7511>, Re-
searcherID: E-7406-2014, e-mail: pnn2002@mail.ru

LAZAREVA, Nadezhda Nikolaevna, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Head of Laboratory, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>, ResearcherID: E-5063-2014, e-mail: nn.lazareva@s-vfu.ru

DANILOVA, Sakhayana Nikolaevna, Junior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>, Re-
searcherID: AAZ-5494-2021, e-mail: dsn.sakhayana@mail.ru

SHADRINOV, Nikolay Viktorovich, Leading Researcher, Cand Sci. (Eng.), <https://orcid.org/0000-0002-2694-9615>, ResearcherID: A-6417-2014, e-mail: nshadrinov@gmail.com

Поступила в редакцию / Submitted 03.03.2023

Поступила после рецензирования / Revised 05.04.2023

Принята к публикации / Accepted 25.05.2023