



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)
УДК 66.017-577.114

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2026.02.028

EDN: HRFWPH

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ И СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН

Абдиракым Муратулы Накып¹, Елена Николаевна Черезова²,
Юлия Сергеевна Карасева³

^{1, 2, 3} Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

¹ abdirakym1994@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7189-9928>

² cherezova59@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>

³ karaseva_j@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>

Аннотация. Работа направлена на выявление влияния пластификаторов с кислородсодержащими гетероциклами на стабильность физико-механических свойств и набухающую способность высоконаполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука. В качестве набухающего наполнителя использован промышленный продукт – натрий карбоксиметилцеллюлоза (NaKMC) с размером частиц 0,5÷1 мм в количестве 150 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве пластификаторов использованы соединения с кислородсодержащими гетероциклами, различающимися по реакционной способности, Оксаль Т-92 (смесь замещенных диоксановых спиртов) и эпоксицированное соевое масло (ЭСМ). Расчетным методом Хансена показано, что исследуемые пластификаторы хорошо совместимы с каучуковой матрицей и набухающим наполнителем. Установлено, что использованные пластификаторы снижают вязкость резиновой смеси по Муни, понижают максимальный и минимальный крутящие моменты, а также увеличивают время достижения оптимума вулканизации. Показано, что введение 30 мас.ч. пластификаторов снижает прочностные характеристики резин при растяжении на 20 %, что связано с ослаблением межмолекулярных взаимодействий. Выявлено различие влияния количества пластификатора Оксаль Т-92 и ЭСМ на прочность резины при растяжении, заключающееся в том, что с увеличением количества ЭСМ прочность резины возрастает, это связано со способностью эпоксицидных групп вступать во взаимодействие с гидроксильными группами набухающего наполнителя, в то время как с увеличением количества Оксаль Т-92 прочность резины снижается. Экспозиция резин в нефти и водной среде с различной минерализацией (пластовая вода, щелочной и кислый растворы) показала, что набухающая способность резин зависит как от природы среды, так и типа пластификатора. Более выраженная способность к набуханию зафиксирована для резин, включающих Оксаль Т-92. Оптимальная дозировка пластификаторов для проявления максимального эффекта как по набуханию, так и по технологическим характеристикам, составляет 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Ключевые слова: пластовая вода, бутадиен-нитрильный каучук, набухающая резина, совместимость, растворимость полимеров.

Для цитирования: Накып А. М., Черезова Е. Н., Карасева Ю. С. Влияние пластификаторов с кислородсодержащими гетероциклами на стабильность свойств и сорбционную способность высоконаполненных набухающих резин // Ползуновский вестник. 2026. № 2, С. 199–205. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2026.02.028. EDN: <https://elibrary.ru/HRFWPH>.

Original article

INFLUENCE OF PLASTICIZERS WITH OXYGEN-CONTAINING HETEROCYCLES ON STABILITY OF PROPERTIES AND SORPTION CAPACITY OF HIGHLY FILLED SWELLABLE RUBBERS

Abdirakym M. Nakyp¹, Elena N. Cherezova², Yuliya S. Karaseva³

^{1, 2, 3} Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

¹ abdirakym1994@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7189-9928>

² cherezova59@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>

³ karaseva_j@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>

Abstract. The study is aimed at elucidating the influence of plasticizers containing oxygen-bearing heterocycles on the stability of physicomachanical properties and the swelling behavior of highly filled rubbers based on butadiene-nitrile rubber. As a swelling filler, an industrial product - sodium carboxymethylcellulose (NaCMC) with a particle size of 0.5-1.0 mm - was employed in an amount of 150 phr per 100 phr of rubber. Compounds with oxygen-containing heterocycles of different reactivity, namely Oxal T-92 (a compound of substituted dioxane alcohols) and epoxidized soybean oil (ESO), were used as plasticizers. Hansen solubility parameter calculations demonstrated that the studied plasticizers exhibit good compatibility with both the rubber matrix and the swelling filler. It was estab-

© Накып А. М., Черезова Е. Н., Карасева Ю. С., 2026

lished that the plasticizers reduce the Mooney viscosity of the rubber compound, lower both maximum and minimum torque values, and increase the time required to reach optimum vulcanization. The introduction of 30 phr of plasticizers was shown to reduce the tensile strength of the rubbers by approximately 20 %, which is attributed to the weakening of intermolecular interactions. A difference in the effect of Oxal T-92 and ESO dosage on the tensile strength of rubbers was revealed: with increasing ESO content, tensile strength improves due to the ability of epoxy groups to interact with hydroxyl groups of the swelling filler, whereas with increasing Oxal T-92 content, tensile strength decreases. Exposure of rubbers to oil and aqueous media of various mineralization levels (formation water, alkaline, and acidic solutions) demonstrated that the swelling behavior depends both on the nature of the medium and on the type of plasticizer. A more pronounced swelling tendency was observed for rubbers containing Oxal T-92. The optimal dosage of plasticizers, providing the maximum effect in terms of both swelling capacity and processing characteristics, was found to be 30 phr per 100 phr of rubber.

Keywords: formation water, butadiene-nitrile rubber, swelling rubber, compatibility, polymer solubility.

For citation: Nakyp, A. M., Cherezova, E. N., Karaseva, Yu. S. (2026). Influence of plasticizers with oxygen-containing heterocycles on stability of properties and sorption capacity of highly filled swelling rubbers. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 199-205. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2026.02.028. EDN: <https://elibrary.ru/HRFWPH>.

ВВЕДЕНИЕ

Востребованным эластомером, применяемым в рецептурах для набухающих резин, является маслобензостойкий бутадиен-нитрильный каучук [1–4], совместно с которым в качестве набухающей составляющей описывают полиакрилаты, сополимеры акриламида, поливиниловый спирт, целлюлозу и её производные [5–12].

Наиболее часто в качестве водонабухающего наполнителя в резинах предлагают использовать NaKMЦ и ее композиции с другими набухающими полимерами [13, 14]. Для обеспечения достаточной степени набухания содержание NaKMЦ в резиновых смесях достигает 200 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Высокая степень наполнения резиновых смесей приводит к повышению их вязкости [15], что затрудняет равномерное распределение ингредиентов, негативно влияя на прочность конечного продукта.

Для улучшения технологических свойств в состав резиновых композиций вводят пластификаторы. Роль пластификаторов состоит в повышении гибкости макромолекулярных цепей, выравнивании напряжений в полимере, облегчении ориентации молекул наполнителя при растяжении, что должно привести к улучшению их физико-механических свойств [16–18].

В качестве пластификаторов, используемых в БНК, хорошо изучены эфиры фталевой кислоты диоктилфталат (ДОФ) и диоктилтерефталат (ДОТФ) [19, 20]. Учитывая прямую и косвенную угрозу фталатных пластификаторов для человека и окружающей среды, актуальным является поиск альтернативных структур пластификаторов [21]. Поскольку БНК относится к полярным каучукам, в качестве альтернативных структур следует рассматривать соединения с полярными группами. Анализ данных литературы показал, что в качестве пластификатора в ПВХ-композитах

предлагается использовать смесь замещенных диоксановых спиртов (ЭДОС, Оксаль Т-92), эпоксицированные растительные масла [22–25]. Однако информация об использовании данных пластификаторов в составе набухающих резин единична.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния пластификаторов с кислородсодержащими гетероциклами на физико-механические и сорбционные свойства набухающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, наполненных карбоксилированной целлюлозой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ингредиенты базовой резиновой смеси: каучук БНКС-28 АМН (ТУ 38.30313-2006), вулканизующий агент – сера техническая S8, (ГОСТ 127.1-93), ускоритель вулканизации 2-меркаптобензотиазол (ГОСТ 739-74), активатор серной вулканизации ZnO (ГОСТ 202-84), вторичный активатор вулканизации – стеарин технический (CH₃(CH₂)₁₆C(O)OH) (ГОСТ 6484-96), высокодисперсный усиливающий наполнитель – технический углерод П 324 (ГОСТ 7885-86). Набухающий наполнитель – натрий-карбоксиметилцеллюлоза техническая (Полицелл КМЦ 9В) со степенью замещения 0,9 (ТУ 2231-017-32957739-09). NaKMЦ предварительно фракционировали ситовым методом. Использовали фракцию с размером частиц 0,5÷1 мм. Пластификатор Оксаль Т-92 (ТУ 2493-003-13004749-93), состав приведен в работе [26]. Пластификатор ЭСМ (ТУ 6-10-722-72) с количеством эпоксидных групп 6,5–7,5г О₂/100 г.

Приготовление композитов проводили в две стадии. На первой стадии на лабораторных вальцах марки ПД 320-320 (Полимермашгрупп, Россия) изготавливали базовые резиновые смеси (БРС), включающие ингредиенты 1–6 (таблица 1).

Таблица 1 – Состав резиновых смесей / Table 1 – Formulation of rubber compounds

№	Основные ингредиенты резиновой смеси	№ смеси, мас.ч.						
		1	2	3	4	5	6	7
1	БНКС-28 АМН	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Сера техническая	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
3	2-меркаптобензотиазол	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
4	Стеарин технический	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
5	Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
6	ТУ П 324	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
7	NaKMЦ	150	150	150	150	150	150	150
8	Пластификатор Оксаль Т-92	–	10	20	30	–	–	–
9	Пластификатор ЭСМ	–	–	–	–	10	20	30

После выдержки в течение 1 суток БРС смешивали с набухающим наполнителем NaKMЦ и пластификатором в закрытом лабораторном резиносмесителе «Plasti-Corder Lab-Station» W50 E (Brabender, Германия) при температуре 60 °С и скорости вращения роторов 60 об/мин.

Вулканизацию проводили на лабораторном вулканизационном прессе с индукционным нагревом плит 100-400-2Э (ЗАО «Завод им. Красина», Россия) при температуре 160 °С согласно ГОСТ 269-66. Толщина пластин 2,0±0,2 мм.

Вязкость резиновых смесей по Муни определяли

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ И СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН

с помощью вискозиметра Mooney Viscozimeter-UGT7080S2 (GOTECH, Тайвань) согласно ASTM D1646. Образец испытывали при температуре 100 °С после предварительного нагрева в течение 1 мин. и нагревания в течение 4 мин. с помощью большого ротора.

Реометрические характеристики резиновых смесей определяли на вибрационном реометре «MDR GT-3000-A» согласно ГОСТ 12535-84 (GOTECH, Тайвань) при температуре 160 °С в течение 30 мин.

Упруго-прочностные свойства вулканизатов (условная прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ε)) определяли на универсальной электромеханической испытательной машине ТРМ-П 50 С1 Tochline (НПО «Точприбор», Россия) согласно ГОСТ 270-81 при скорости растяжения 500 мм/мин, и температуре 23±2 °С. Твердость по Шору А. измеряли на портативном твердомере ТН-200 (TIME Group, Китай) согласно ГОСТ 263-75. Эластичность по отскоку определяли на упругомере типа Шоба марки УМР-1 (ООО «Полимермаш групп», Россия) согласно ГОСТ 27110-86.

Расчет параметров совместимости каучука с пластификаторами и набухающим наполнителем проведен методом Хансена [27], используя уравнение (1):

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}, \quad (1)$$

где δ – интегральный параметр растворимости, (δ_D) дисперсионное взаимодействие, $\delta_D^2 = \frac{\sum \Delta v \delta^2 D}{\sum \Delta v}$; (δ_P) межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие, $\delta_P^2 = \frac{\sum \Delta v \delta^2 P}{\sum \Delta v}$; (δ_H) межмолекулярное водородное взаимодействие, $\delta_H^2 = \frac{\sum \Delta v \delta^2 H}{\sum \Delta v}$.

Параметр совместимости компонентов $\Delta \delta$ определен в соответствии с формулой (2):

$$\Delta \delta = (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2)$$

δ_1 – параметр растворимости каучука, δ_2 – параметр растворимости пластификатора и набухающего наполнителя.

Степень набухания резины в жидких средах опреде-

ляли по изменению массы вулканизатов по формуле (3):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100 \%, \quad (3)$$

где m – масса набухшего образца, m_0 – масса исходного образца.

Для испытаний использовали хлоридно-натриевую пластовую воду (Ромашкинское месторождение) содержание ионов г/л: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 70$; $\text{Ca}^{2+} - 11$; $\text{Cl}^- - 139$; $\text{CO}_3^{2-} - 0,2$; $\text{SO}_4^{2-} - 0,7$; pH = 6,3), 10 %-ные водные растворы NaOH, H_2SO_4 и нефть (Краснооктябрьского нефтяного месторождения, %: Сера – 3,62; смолы – 12,65; асфальтены – 6,33; парафин – 2,06).

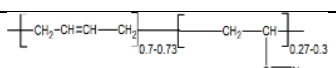
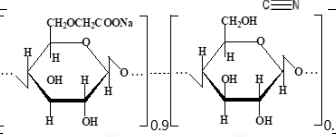
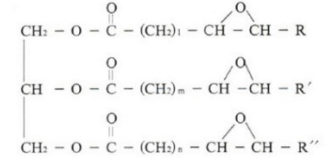
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве эластомерной матрицы использован каучук БНКС-28 АМН, который обладает сбалансированными механическими свойствами. Предварительно была проведена оценка совместимости пластификаторов (Оксаль Т-92, ЭСМ) и набухающего полимера (NaKMLЦ) с каучуком расчётным методом Ч. Хансена [15]. Этот метод учитывает три типа межмолекулярных взаимодействий: дисперсионное, возникающее за счет межатомных сил притяжения (δ_D); межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие (δ_P); межмолекулярное водородное взаимодействие (δ_H) [28].

В таблице 2 приведены рассчитанные значения межмолекулярных взаимодействий (δ_D^2 , (δ_P^2) и (δ_H^2) и интегральных параметров (δ), а также отклонений интегральных параметров ($\Delta \delta$) пластификаторов и набухающего наполнителя относительно каучука БНКС-28 АМН. Анализ данных показал, что значение (δ) набухающего наполнителя достаточно близко к данному параметру эластомерной матрицы ($\Delta \delta = 0,24$), что говорит о его высокой термодинамической совместимости с каучуком. Для пластификаторов ЭСМ и Оксаль Т-92 величины $\Delta \delta$ составляют 1,27 и 1,44 соответственно, что также свидетельствует о возможности их эффективного использования в составе резины на базе БНКС-28 АМН.

Таблица 2 – Значения составляющих параметров растворимости групп атомов по методу Хансена

Table 2 – Values of the constituent parameters of solubility of groups of atoms according to the Hansen method

Функциональная группа	Соединение	δ_D^2 , МДж/м ³	δ_P^2 , МДж/м ³	δ_H^2 , МДж/м ³	δ , (МДж/м ³)	$\Delta \delta$
БНКС-28 АМН		17,61	1,64	0,76	17,70	-
Na-KMLЦ (0,9)		17,44	0,83	0,49	17,46	0,24
Эпоксидированное соевое масло (C ₅₇ H ₁₀₆ O ₉)		16,22	0,73	0,94	16,26	1,44
Оксаль Т-92	Смесь замещенных диоксановых спиртов [26]	16,36	0,79	1,35	16,43	1,27

Таким образом, применение пластификаторов в композициях на основе БНКС-28 АМН, наполненных NaKMLЦ, позволило существенно снизить вязкость по Муни, что позволяет улучшить перерабатываемость резиновых смесей. При этом пластифицирующая эффективность ЭСМ несколько выше по сравнению с Оксалем Т-92, что может быть связано с более высокой полярностью ЭСМ и более эффективным снижением межмолекулярных взаимодействий в полимерной матрице.

Полученные результаты полагали более детальное изучение корреляции между введением пластификатора и кинетикой вулканизации резиновых смесей (таблица 3). По сравнению с контрольной смесью без пластификатора все пластифицированные образцы характеризовались снижением минимального крутящего момента (ML), что указывало на понижение исходной вязкости смеси, максимального крутящего момента (MH) и ΔM , косвенно отражающих

вязкость и плотность образующейся сетки вулканизата. Однако при добавлении 30 мас.ч. Оксаль Т-92 снижение (ML) составило 12 % по сравнению с контролем, тогда как при использовании ЭСМ снижение (ML) достигло 32 %. Это подтверждает вывод о более сильном пластифицирующем действии ЭСМ.

Кинетические параметры процесса вулканизации также изменились при добавлении пластификаторов: возросло время до начала вулканизации (t_{10}) и достижения оптимума вулканизации (t_{90}). Применение ЭСМ ассоциируется с более выраженным пролонгированием временных показателей, что верифицирует его более существенное влияние на замедление процесса образования поперечных связей. Это можно связать с высокой реакционной способностью эпоксидных групп масла как следствие возможностью химического взаимодействия с компонентами вулканизирующей системы.

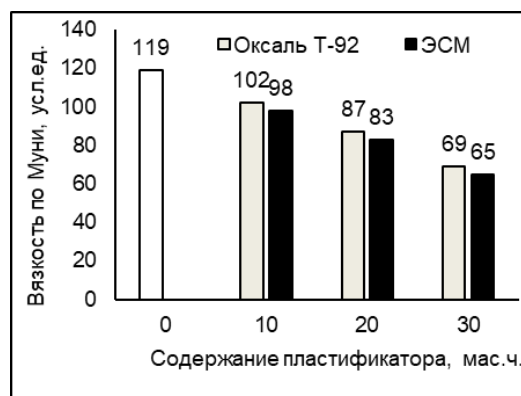


Рисунок 1 – Результаты вязкости по Муни высоконаполненных резиновых смесей

Figure 1 – Mooney viscosity results for highly filled rubber compounds

Таблица 3 – Параметры реометрических кривых вулканизации резиновых смесей (160 °С, 30 мин)

Table 3 – Parameters of rheometric curves of vulcanization of rubber compounds (160°C, 30 min)

Показатели	Без пластификатора	Количество пластификатора, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
		Оксаль Т-92			ЭСМ		
		10	20	30	10	20	30
		№ смеси					
ML, dN-m	3,45	3,15	2,87	2,45	3,35	3,10	2,35
MH, dN-m	17,30	17,05	16,70	15,16	14,28	13,62	11,85
ΔM , dN-m	13,85	13,90	13,83	12,71	10,93	10,52	9,50
t_{10} , min	0,95	1,01	1,04	1,08	1,04	1,22	1,54
t_{90} , min	10,36	10,63	10,75	10,99	11,09	12,41	13,36

В целом, оба исследованных пластификатора проявили типичное влияние на свойства, связанное со снижением вязкости, замедлением скорости вулканизации резиновых смесей, а также ослаблением пространственной сетки вулканизата. Последнее привело к понижению прочности резины при растяжении, её твердости. Однако в случае использования реакционноспособного ЭМС с увеличением его содержания отмечено воз-

растание прочности при растяжении. Вероятно, это связано с реакцией эпоксидных групп ЭСМ с гидроксильными группами целлюлозы с образованием эфирных связей. Протекание такого процесса весьма вероятно, поскольку, согласно литературным данным, взаимодействие целлюлозы с эпоксидными соединениями (схема 1) протекает в достаточно мягких условиях [29, 30].

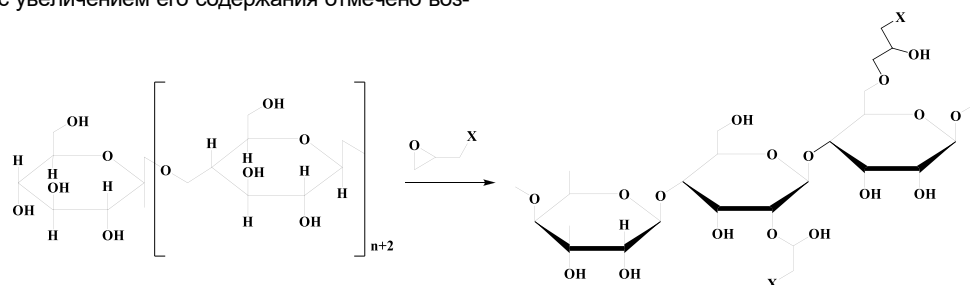


Схема 1 – Реакция взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами целлюлозы

Scheme 1 – Reaction of interaction of epoxy groups with hydroxyl groups of cellulose

Для набухающих резин важной характеристикой является стабильность эксплуатационных свойств при экспозиции в водных и органических средах. Согласно экспериментальным данным (таблица 4), после экспозиции в пластовой воде и нефти в течение 3 сут. прочность образца без пластификатора снизилась на 5–7 %, тогда как при использовании пластификаторов она снижалась на 15–20 %. Это обусловлено дополнительным ослаблением межцепных связей вследствие проникновения внешней фазы в поры менее плотной пространственной сетки вулканизата. Важно отметить, что при увеличении количества пластификатора Оксаль Т-92 прочность при растяжении резин при воз-

действии пластовой воды и нефти снижалась, тогда как при увеличении количества ЭСМ, наоборот, увеличивалась.

По-видимому, различия связаны с возможностью диоксановых спиртов, включенных в состав пластификатора Оксаль Т-92 диффундировать в жидкую фазу. Это сопровождается увеличением свободного объема, усиливая проникновение жидкой фазы в объем полимерной сетки, ослабляя межцепные связи. Твердость по Шору А остаётся стабильной (86–92 усл. ед.), вне зависимости от состава и среды, что свидетельствует о сохранении модульных свойств.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ И СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН

Таблица 4 – Физико-механические свойства резин, наполненных NaCMЦ с различным количеством пластификаторов после экспозиции в пластовой воде и нефти

Table 4 – Physical and mechanical properties of rubbers filled with NaCMC with different amounts of plasticizers after exposure to formation water and oil

Показатели		Без пластификатора	Количество пластификатора, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
			Оксаль Т-92			ЭСМ		
			10	20	30	10	20	30
		№ смеси						
1	2	3	4	5	6	7		
До экспозиции								
fr, МПа	4,4	4,0	3,8	3,5	3,0	3,2	3,4	
HSA, усл.ед.	91	86	84	82	85	80	76	
R, %	28	23	21	20	20	20	19	
После экспозиции в пластовой воде								
fr, МПа	4,2	3,4	3,0	2,8	2,6	2,7	2,9	
HSA, усл.ед.	89	89	90	91	86	89	90	
R, %	46	46	46	41	44	42	41	
После экспозиции в нефти								
fr, МПа	4,1	2,9	2,7	2,4	2,9	3,1	3,4	
HSA, усл.ед.	90	90	92	91	87	89	89	
R, %	39	39	39	36	34	32	32	

Далее была изучена набухающая способность полученных резин в нефти, пластовой воде, щелочном и кислом водных растворах. Установлено, что с ростом дозировки пластификатора при

экспозиции в пластовой воде наблюдается снижение степени набухания материала с 67 % до 53–50 % (рис. 2).

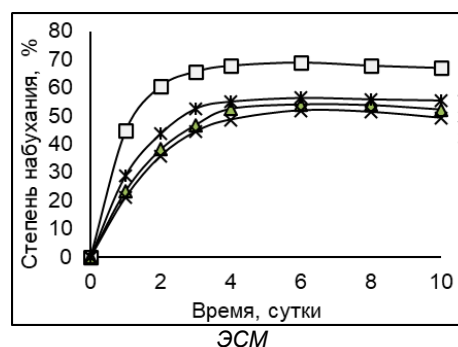
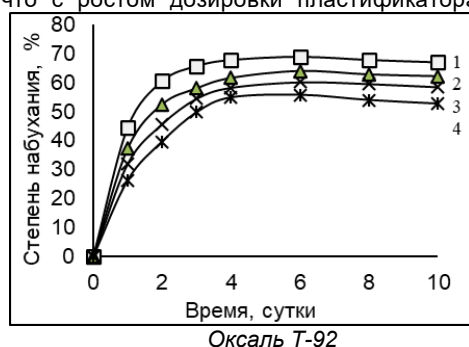


Рисунок 2 – Влияние содержания пластификатора на набухающую способность резин в пластовой воде: 1 – без пластификатора; 2 – 10 мас.ч. пластификатора; 3 – 20 мас.ч. пластификатора; 4 – 30 мас.ч. пластификатора

Figure 2 – Effect of plasticizer content on the swelling capacity of rubbers in formation water: 1 – no plasticizer, 2 – 10 parts by weight of plasticizer, 3 – 20 parts by weight of plasticizer, 4 – 30 parts by weight of plasticizer

Вероятно, это связано со снижением доступности гидрофильных участков набухающего наполнителя. Результаты исследования набухания резин в 10 %-ном растворе NaOH (рис. 3) показали, что все

образцы характеризуются быстрой сорбцией влаги в течение первых суток с выходом на равновесное состояние в последующие 3 суток.

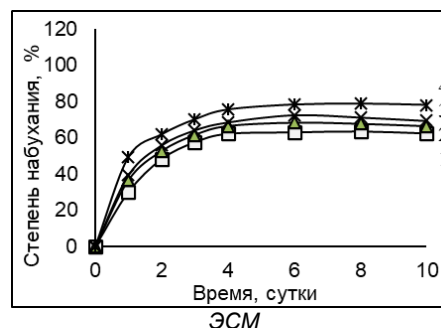
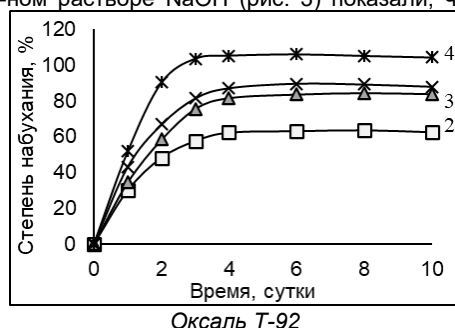


Рисунок 3 – Влияние содержания пластификатора на набухающую способность в 10 % водном растворе NaOH: 1 – без пластификатора; 2 – 10 мас.ч. пластификатора; 3 – 20 мас.ч. пластификатора; 4 – 30 мас.ч. пластификатора

Figure 3 – Effect of plasticizer content on swelling capacity in a 10 % aqueous solution of NaOH: 1 – no plasticizer, 2 – 10 parts by weight of plasticizer, 3 – 20 parts by weight of plasticizer, 4 – 30 parts by weight of plasticizer

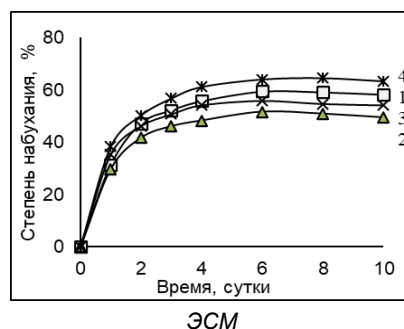
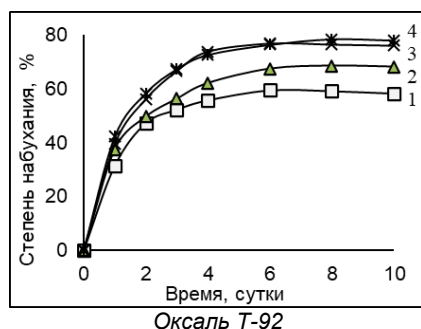


Рисунок 4 – Влияние содержания пластификатора на набухающую способность в 10 % растворе H_2SO_4 : 1 – без пластификатора; 2 – 10 мас.ч. пластификатора; 3 – 20 мас.ч. пластификатора; 4 – 30 мас.ч. пластификатора

Figure 4 – Effect of plasticizer content on swelling capacity in a 10 % H_2SO_4 solution: 1 – no plasticizer, 2 – 10 parts by weight of plasticizer, 3 – 20 parts by weight of plasticizer, 4 – 30 parts by weight of plasticizer

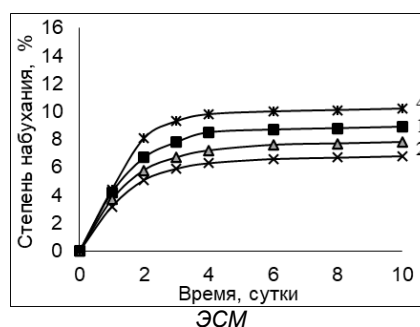
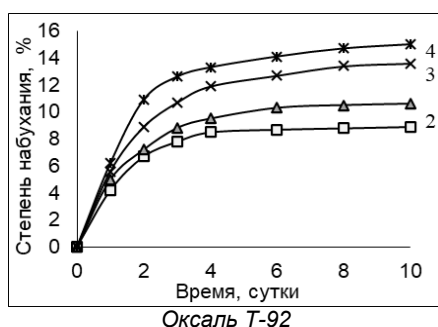


Рисунок 5 – Влияние содержания пластификатора на набухающую способность в нефти: 1 – без пластификатора; 2 – 10 мас.ч. пластификатора; 3 – 20 мас.ч. пластификатора; 4 – 30 мас.ч. пластификатора

Figure 5 – Effect of plasticizer content on swelling capacity in oil: 1 – no plasticizer, 2 – 10 parts by weight of plasticizer, 3 – 20 parts by weight of plasticizer, 4 – 30 parts by weight of plasticizer

При этом степень набухания существенно зависит от типа и дозировки введённого пластификатора. Выраженный эффект влияния количества пластификатора наблюдается при применении Оксаль Т-92: при дозировке пластификатора 30 мас.ч. степень набухания достигает 110 %, что почти вдвое превышает значение образца без пластификатора (60 %). В случае ЭСМ влияние количества пластификатора выражен слабо: даже при дозировке 30 мас.ч. степень набухания составляет около 80 %. В отличие от Т-92, ЭСМ представляет собой гидрофобный триглицерид с эпокси группами, нерастворимый в воде. Его взаимодействие с водной средой ограничено. ЭСМ не создаёт условий для активного водопоглощения, в результате чего влияние количества пластификатора на набухание существенно ниже по сравнению с Оксаль Т-92.

Набухание резин в кислой среде по сравнению с щелочной средой (рис. 4) ниже. Это связано с меньшей ионизацией полярных групп набухающего полимера в кислых средах, что ограничивает сорбцию влаги.

Наиболее выраженный эффект набухания образцов отмечен для композитов с содержанием 30 мас.ч. пластификатора: степень набухания достигает 57–65 % для ЭСМ и 67–79 % при введении Т-92. Таким образом, несмотря на то, что оба пластификатора повышают набухающую способность резин как в кислой, так и щелочной среде, более выраженное действие проявляет Оксаль Т-92.

Оценка набухающей способности резиновых композиций в нефти (рис. 5) показала, что степень равновесного набухания образца без пластификатора составила 8–9 %, что указывает на невысокую чувствительность материала к воздействию углеводородной среды. Введение пластификаторов ЭСМ и Оксаль Т-92 приводит к умеренному увеличению сорбционной способности материала: зафиксирована степень набухания 9–15 % при использовании Т-92; степень, при применении ЭСМ степень набухания достигла значений 9–10 %.

ВЫВОДЫ

Расчетным методом Хансена проведена оценка растворимости пластификаторов с кислородсодержащими гетероциклами Оксаль Т-92 и ЭСМ с каучуком БНКС-28 АМН и набухающим наполнителем NaKMLC, показавшая потенциальную возможность их эффективного совмещения.

Установлено, что исследованные пластификаторы эффективно снижают вязкость резиновых смесей по Муни пропорционально их количеству в композите. В частности, вязкость по Муни резиновых смесей без пластификатора составила 119 усл. ед., при введении 30 мас.ч. пластификатора на 100 мас.ч. каучука вязкость падает до 69 (Оксаль Т-92) – 65 (ЭСМ) усл. ед.

Выявлено влияние пластификаторов на реометрические характеристики, указавшее на снижение максимального и минимального крутящих моментов (МН и МЛ), что подтвердило пластифицирующую активность Оксаль Т-92 и ЭСМ. Однако при добавлении 30 мас.ч. Оксала Т-92 снижение (МЛ) составило 12 % по сравнению с контролем, тогда как при использовании ЭСМ снижение (МЛ) достигло 32 %. Это указывает на более сильное пластифицирующее действие ЭСМ.

Показано, что введение 30 мас.ч. пластификаторов снижает прочностные характеристики резин при растяжении на 20 %, что связано с ослаблением межмолекулярных взаимодействий. Однако в случае использования реакционноспособного ЭСМ с увеличением его содержания отмечено возрастание прочности при растяжении. Вероятно, это связано с реакцией эпоксидных групп ЭСМ с гидроксильными группами целлюлозы с образованием эфирных связей.

Экспозиция резин в нефти и водной средах с различной минерализацией (пластовая вода, щелочной и кислый растворы) показала, что набухающая способность резин зависит как от природы среды, так и типа пластификатора. Более выраженная способность к набуханию зафиксирована для резин, включающих Оксаль Т-92. Оптимальная дози-

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ И СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН

ровка пластификаторов для проявления максимального эффекта как по набуханию, так и по технологическим характеристикам, составляет 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherezova E.N., Karaseva Y.S., Momzyakova K.S. Hydrophilic rubber based on butadiene-nitrile rubber and phytogenic powdered cellulose // *Polymer Science – Series D*. 2022. № 15. С. 118–121. doi: 10.1134/s1995421222010075.
2. Properties of water-swellaable compounds based on nitrile rubber with varied acrylonitrile content / M.A. Vaniev [и др.] // *Rubber Chemistry and Technology*. 2021. № 94. С. 591–599. doi: 10.5254/rct.21.79994.
3. Mechanical, water-swelling, and morphological properties of water-swellaable thermoplastic vulcanizates based on high density polyethylene/chlorinated polyethylene/nitrile butadiene rubber/cross-linked sodium polyacrylate blends / D. Wei [и др.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015. № 54. С. 616–624. doi: 10.1080/03602559.2014.974191.
4. Накып А.М., Черезова Е.Н., Карасева Ю.С. Получение частично карбоксилированной порошковой целлюлозы из соломы льна и ее влияние на физико-механические свойства и степень набухания резины // *Вестник Технологического университета*. 2021. Т. 24, № 9. С. 49–52.
5. Mechanical Properties, Water-swelling Behavior, and Morphology of Water-swellaable Rubber Prepared Using Crosslinked Sodium Polyacrylate / C. Liu [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. № 102. С. 1489–1496. doi: 10.1002/app.24404.
6. Swelling Behavior of Semi-interpenetrating Polymer Network Hydrogels Composed of Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(Acrylamide- Co -sodium Methacrylate) / Y. Mohan [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. № 98. С. 302–314. doi: 10.1002/app.21849.
7. Zhang S.T. Preparation, Water Absorbent and Mechanical Properties of Water Swellaable Rubber // *Plastics, Rubber and Composites*. 2012. № 41. С. 326–331. doi: 10.1179/1743289810Y.0000000012.
8. Порошковая карбоксилированная лигноцеллюлоза из соломы овса в качестве наполнителя ограниченно набухающих резин / А.М. Накып [и др.] // *Вестник Технологического университета*. 2023. Т. 26, № 8. С. 58–63. doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_8_58.
9. Черезова Е.Н., Накып А.М., Карасева Ю.С. Использование порошковой целлюлозы, полученной из отходов хлопкового волокна, в составе гидронабухающей резины // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т. 68, № 11. С. 47–53. doi: 10.37952/ROH-jbc-01/21-68-11-47.
10. Efficiency of Application of Hydrolyzed Polyacrylamide and Copolymer Acrylamide with Potassium Acrylate as a Water-Swelling Agent in Rubbers / S.S. Lopatina [и др.] // *Key Engineering Materials*. 2019. № 816. С. 208–213. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.208.
11. Cherezova E.N., Karaseva Y.S., Nakyp A.M. Evaluation of the Durability of Limited Swelling Rubber Filled with Modified Powdered Cellulose from Cotton Waste // *Polymer Science – Series D*. 2023. Т. 16. № 3. С. 681–686. doi: 10.1134/s1995421223030073.
12. Influence of Partially Carboxylated Powdered Lignocellulose from Oat Straw on Technological and Strength Properties of Water-Swelling Rubber / E. Cherezova [et al.] // *Polymers*. 2024. Т. 16. № 2. С. 282. doi: 10.3390/polym16020282.
13. Impact of the Composition of Rubbers Filled with Carboxymethyl Cellulose on Their Properties / E.N. Cherezova [и др.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2023. Vol. 96. № 4. P. 462–467. doi: 10.1134/s1070427223040092.
14. Korte J.R., Thurston J.J., Goodson J.E. (2009). Water swelling rubber compound for use in reactive packers and other downhole tools: Пат. № 8181708; заявл. 30.09.2008; опубл. 02.04.2009.
15. Mohd H.N., Yong K.C., Lee S.Y. Evaluating the Efficacy of a Newly Developed Palm-Based Process Aid on Nitrile Rubber Composites // *Journal of Rubber Research*. 2021. № 24. С. 51–59. doi: 10.1007/s42464-020-00072-6.
16. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида / Л.А. Зимагулова [и др.] // *Вестник Технологического университета*. 2015. Т. 18, № 23. С. 67–71.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2025; одобрена после рецензирования 24 апреля 2026; принята к публикации 18 мая 2026.

The article was received by the editorial board on 17 Dec 2025; approved after editing on 24 Apr 2026; accepted for publication on 18 May 2026.

17. Bergmann C., Trimbach J. Influence of plasticizers on the properties of natural rubber-based compounds // *Kgk-kautschuk gummi kunststoffe*. 2014. Т. 67. № 7–8. С. 40–49.

18. Soybean oil plasticizers as replacement of petroleum oil in rubber / Petrović Z.S. [и др.] // *Rubber chemistry and technology*. 2013. Т. 86. № 2. С. 233–249.

19. Pavlova V.V., Sokolova M.D., Fedorova A.F. Influence of the Content and Nature of the Plasticizer on the Properties of Butadiene-Nitrile Rubber // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2021. Т. 14. № 2. С. 222–232. doi: 10.17516/1999-494X-0303.

20. Influence of bio-based plasticizers on the properties of NBR materials. M. Rahman [и др.]. *Materials* 2020. № 13. С. 2095. doi: 10.3390/ma13092095.

21. Giuseppe L., Claudio D.F., Alberto V. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health // *Reproductive Toxicology*. 2004. Т. 19, № 1. С. 27–33. doi: 10.1016/j.reprotox.2004.05.011.

22. Flotator Oxal as the plasticizer for suspension PVC Trifonova I.P. [et al.] // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2022. Т. 87. № 3. С. 355–362.

23. Оценка совместимости пластификатора ЭДОС с поливинилхлоридом / Е.М. Готлиб [и др.] // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. 2018. № 2. С. 137–145.

24. Влияние эпоксидной смолы Э-181 на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д.С. Востриков [и др.] // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2020. № 1. С. 40–44. doi: 10.24411/2071-8268-2020-10106.

25. Application of epoxidized soybean oil in highly filled water-swelling rubbers / E. Cherezova [и др.] // *Engineered Science*. 2023. Т. 25. № 936. С. 10.30919.

26. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования / А.С. Дыкман [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2013. № 8. С. 27–34.

27. Hansen C.M. Hansensolubilityparameter. A User's Handbook / C.M. Hansen. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. 520 с.

28. Krevelen D.W. Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions: D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. 4 ed. Printed and bound in Slovenia, 2009. 1004 с.

29. Роговин З.А. Химия целлюлозы: Москва, Химия, 1972. 520 с.

30. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений: Изд. 2, перераб и доп. 1981. 272 с.

Информация об авторах

А. М. Накып – кандидат технических наук, ст. преподаватель кафедры «Технологии синтетического каучука» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Е. Н. Черезова – доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Ю. С. Карасева – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химии и технологии переработки эластомеров» Казанского национального исследовательского технологического университета.

Information about the authors

A.M. Nakyp - Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer at the Department of Synthetic Rubber Technology at Kazan National Research Technological University.

E.N. Cherezova - Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Synthetic Rubber Technologies at Kazan National Research Technological University.

Yu.S. Karaseva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing at Kazan National Research Technological University.