



Научная статья
2.6.17 - Материаловедение (технические науки)
УДК 678

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.04.039



ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВУЛКАНИЗИРУЮЩЕЙ ГРУППЫ

Афанасий Алексеевич Дьяконов ¹, Андрей Петрович Васильев ²,
Игорь Сергеевич Макаров ³, Александр Михайлович Спиридонов ⁴,
Павел Васильевич Винокуров ⁵, Айталиа Алексеевна Охлопкова ⁶,
Алексей Геннадьевич Туисов ⁷, Анатолий Константинович Кычкин ⁸

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

¹ afonya71185@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6959-368X>

² gtvap@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>

³ misergeevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2794-1164>

⁴ spalmik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6520-5785>

⁵ pv.vinokurov@s-vfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2004-6631>

⁶ okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

⁷ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия

⁷ tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5889-000>

^{1, 8} Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск, Россия

⁸ kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования влияния высоких температур и гидравлического масла АМГ-10 на свойства эластомеров на основе БНКС-28 в зависимости от состава вулканизирующей группы. Рассматривалось влияние серной вулканизирующей группы с различными ускорителями вулканизации: тетраметилтиурамдисульфидом (ТМТД), дитиодиморфолином (ДТДМ), совместной комбинацией ТМТД с ДТДМ, а также пероксидной вулканизации пероксидом дикумила (ПДК). Наилучшие упруго-прочностные свойства демонстрирует эластомер, содержащий вулканизирующий агент ПДК, свойства которого остаются стабильными после термического воздействия и выдержки в гидравлическом масле АМГ-10. Применение ДТДМ как основного ускорителя вулканизации не приводит к образованию прочной пространственной сетки на основе каучука БНКС-28, что отражается на физико-механических и структурных свойствах эластомера. Также в ходе исследования было установлено, что при термическом воздействии происходит уменьшение температурного диапазона эксплуатации в сторону высоких температур, а после выдержки в масле АМГ-10 наблюдается пластифицирующее действие на эластомеры и увеличение температурного диапазона применения в сторону более низких температур.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный эластомер, термостойкость, агрессивностойкость, морозостойкость, тетраметилтиурамдисульфид, дитиодиморфолин, пероксид дикумила.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ «Фундаментальные основы создания новых полимерных материалов технического и медицинского назначений с управляемыми и самоорганизующимися свойствами» (№ FSRG-2024-0004).

Для цитирования: Влияние высоких температур и углеводородной среды на свойства нитрильных эластомеров в зависимости от вулканизирующей группы / А. А. Дьяконов [и др.]. Ползуновский вестник. 2025. № 4. С. 229–236. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.04.039. EDN: <https://elibrary.ru/GHHJMB>.

Original article

INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURES AND HYDROCARBON ENVIRONMENT ON PROPERTIES OF NITRILE ELASTOMERS DEPENDING ON VULCANIZING GROUP

Afanasii A. Dyakonov ¹, Andrey P. Vasilev ², Igor S. Makarov ³,
Alexander M. Spiridonov ⁴, Pavel V. Vinokurov ⁵, Aitalina A. Okhlopkova ⁶,
Alekssei G. Tuisov ⁷, Anatolii K. Kychkin ⁸

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

¹ afonya71185@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6959-368X>

© Дьяконов А. А., Васильев А. П., Макаров И. С., Спиридонов А. М., Винокуров П. В.,
Охлопкова А. А., Туисов А. Г., Кычкин А. К., 2025

² gtvap@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7699-533X>

³ misergeevich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2794-1164>

⁴ spalmik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6520-5785>

⁵ pv.vinokurov@s-vfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2004-6631>

⁶ okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

⁷ The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

⁷ tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5889-000>

^{1,8} V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

⁸ kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

Abstract. The paper presents the results of a study on the effect of high temperatures and AMG-10 hydraulic oil on the properties of elastomers based on BNKS-28, depending on the composition of the vulcanizing group. The influence of a sulfur vulcanizing group with various vulcanization accelerators was considered: tetramethylthiuramdisulfide (TMTD), dithiodimorpholine (DTDM), a combined system of TMTD with DTDM, as well as peroxide vulcanization with dicumyl peroxide (DCP). The elastomer containing DCP as the vulcanizing agent demonstrates the best elastic-strength properties, which remain stable after thermal exposure and immersion in AMG-10 hydraulic oil. The use of DTDM as the main vulcanization accelerator does not lead to the formation of a strong spatial network based on BNKS-28 rubber, which affects the physical-mechanical and structural properties of the elastomer. The study also found that thermal exposure reduces the operating temperature range towards higher temperatures, while immersion in AMG-10 oil has a plasticizing effect on the elastomers and increases the operating temperature range towards lower temperatures.

Keywords: nitrile butadiene rubber, heat resistance, chemical resistance, frost resistance, tetramethylthiuramdisulfide, dithiodimorpholine, dicumyl peroxide.

Acknowledgements: The work was carried out as part of a state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation "Fundamental principles of creating new polymer materials for technical and medical purposes with controlled and self-organizing properties" (No. FSRG-2024-0004).

For citation: Dyakonov, A. A., Vasilev, A. P., Makarov, I. S., Spiridonov, A. M., Vinokurov, P. V., Okhlopkova, A. A., Tuisov, A. G. & Kychkin, A. K. (2025). Influence of high temperatures and hydrocarbon environment on the properties of nitrile elastomers depending on vulcanizing group. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 229-236. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.04.039. EDN: <https://elibrary.ru/GHHJMB>.

ВВЕДЕНИЕ

Применение техники осуществляется в регионах с различными климатическими поясами [1], на разных высотах [2] и в различных средах [3], что предъявляет особые требования к используемым комплектующим материалам, способным эффективно функционировать в конкретных условиях. В частности, надежность техники во многом зависит от правильного подбора расходных материалов, способных работать при высоких или экстремально низких температурах в контакте с различными жидкими углеводородами. К основным техническим расходным материалам относятся горюче-смазочные материалы (ГСМ) [4] и такие функциональные материалы, как резинотехнические изделия (РТИ) [5]. Зачастую ГСМ и РТИ эксплуатируются совместно в разных технических узлах, например, в трубах подачи топлива, герметизирующих соединениях трансмиссий, защитных кожухах узлов трения шарниров равных угловых скоростей и т.д. Отсюда возникает актуальность задачи правильного подбора материалов для создания соединений с оптимальными свойствами, которые отвечают требованиям эксплуатации в заданных условиях. Известно, что для получения технологически хорошо перерабатываемой резиновой смеси применяются добавки в виде различных пластификаторов. Они не только улучшают технологичность смеси, но и влияют на свойства материалов, расширяя температурный диапазон применения РТИ в сторону отрицательных температур и обеспечивают более равномерное распределение ингредиентов в резиновой смеси. Известно [6, 7], что ГСМ и пластификаторы имеют одинаковую химическую природу, так как являются углеводородными соединениями.

Таким образом, возникает необходимость изучения влияния ГСМ на свойства РТИ. Это важно для понимания того, как непосредственный контакт ГСМ с

эластомерами может повлиять на их эксплуатационные характеристики, включая устойчивость к набуханию, изменениям механических, структурных, температурных свойств и долговечность в условиях совместной работы с горюче-смазочными материалами, а также при высоких температурах. Кроме того, важную роль при формировании эластомерных материалов играют ингредиенты вулканизирующей группы, в частности ускорители и агенты вулканизации. От качества сформированной сетки вулканизации зависят физико-механические, химические, структурные и температурные свойства материала.

Целью исследовательской работы является изучение влияния высоких температур и морозостойкого синтетического масла АМГ-10 на свойства нитрильного эластомерного материала в зависимости от типа состава вулканизирующих групп, содержащих тетраметилтиурамдисульфид, дитиодиморфолин и пероксид дикумила.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проводили исследование свойств эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука в зависимости от состава вулканизирующей группы. Для изготовления резиновой смеси использовали бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-28 АН (ТУ 38.30313-2006) (Сибур, Россия) с содержанием нитрила акриловой кислоты 27-30 %. Рассматривали влияние следующих ингредиентов резиновой смеси: тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) (ГОСТ 740-76) (Shenyang Sunnyjoint Chemicals Co., Ltd., Китай) - ускоритель вулканизации высокой активности; дитиодиморфолин (ДТДМ) (CAS: 103-34-4) (Shenyang Sunnyjoint Chemicals Co., Ltd., Китай) является донором серы для эффективных и полужффективных вулканизирующих систем, обеспечивает стойкость к термическому и тепловому старению, а также - к перевулканизации резин; пероксид дикумила (ПДК) (CAS: 80-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2025

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВУЛКАНИЗИРУЮЩЕЙ ГРУППЫ

43-3) (Shanghai Tuhuang International Trading Co., Ltd., Китай) используется в качестве вулканизатора. В качестве углеводородной среды использовали гидравлическое масло АМГ-10 (ГОСТ 6794-75) с вязкостью 10–12 мм²/с, который применяется в авиационной технике, промышленном оборудовании и других гидравлических системах, температура застывания – 72 °С [8].

Смешение ингредиентов резиновой смеси проводили в лабораторном резиномесителе закрытого типа Plastograph EC Plus (Brabender, Германия) в течение 20 мин при скорости вращения валков 25 об/мин и начальной температуре 40 °С. Рецептуры резиновых смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептуры резиновых смесей на основе каучука БНКС-28

Table 1 – Formulations of rubber compounds based on BNKS-28 rubber

№	Ингредиенты	Мас.ч.			
		1	2	3	4
1	БНКС-28	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5
3	Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0
4	Техуглерод N550	50,0	50,0	50,0	50,0
5	ТМТД	1,5	-	1,5	-
6	ДТДМ	-	1,5	1,5	-
7	Сера	2,0	2,0	2,0	-
8	ПДК	-	-	-	2,0

Вулканизацию резиновых смесей проводили методом горячего прессования в термогидравлическом прессе (Импульс, Россия) при температуре 155 °С в течение 20 мин под давлением 10 МПа.

Испытание упруго-прочностных свойств производили при перемещении захватов со скоростью 500 мм/мин на испытательной машине Autograph (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре в соответствии с ISO 37-2020. Методом по определению упруго-прочностных свойств проводили испытания исходных эластомерных образцов, а также образцов после термического старения и подвергшихся воздействию гидравлического масла АМГ-10. Определение твердости по Шору А проводили при комнатной температуре в ненапряженном состоянии по стандарту ISO 7619-1-2009. Износостойкость эластомеров определяли по сопротивлению истиранию при скольжении на машине МИ-2 (Метротекс, Россия) согласно стандарту ISO 4649-85 по абразивной поверхности наждачного полотна зернистостью N150. Остаточное деформационное сжатие (ОДС) на 20 % и стойкость к термическому старению вулканизатов определяли согласно стандарту ГОСТ 9.029-74 при выдержке в сушильном шкафу в течение 72 ч при температуре 100 °С. Степень набухания определяли по ГОСТ 9.030-74 в среде гидравлического масла АМГ-10 при комнатной температуре в течение 72 ч.

Исследование микроструктуры хрупких сколов эластомерных образцов проводили при помощи растрового электронного микроскопа JSM-7800F (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов. Хрупкие сколы получали в среде жидкого азота, что обеспечивает сохранение морфологии без эластических деформаций. Для понимания поведения эластомеров при изменении температуры и влияния различных факторов проводили определение температуры стеклования при помощи дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Исследование начала сегментальной подвиж-

ности эластомеров осуществляли при помощи термомеханического анализатора ТМА-60 (Shimadzu, Япония) при нагревании 10 °С/мин и статическом усилии индентора 50 Н.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования физико-механических свойств нитрильного эластомера в зависимости от состава вулканизирующей группы, а также после термического старения и выдержки в гидравлическом масле АМГ-10 приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-механические свойства эластомеров на основе каучука БНКС-28 в зависимости от вулканизирующей группы

Table 2 - Physico-mechanical properties of elastomers based on BNKS-28 rubber depending on the vulcanizing group

Свойства	Рецептуры			
	1	2	3	4
Свойства вулканизатов				
Ер, %	198	380	158	430
fr, МПа	16,2	6,2	14,7	18,9
f _{100 %} , МПа	8,8	2,5	9,3	4,2
Н, Шор А	77	63	76	69
ΔV, см ³	0,02	0,096	0,019	0,04
После термического старения (100 °С, 72ч)				
Ер, %	98	180	95	368
fr, МПа	10,6	10,7	10,6	19,7
f _{100 %} , МПа	-	6,4	-	5,3
Н, Шор А	79	71	79	72
ОДС, %	23,6	98,3	43,0	23,0
После выдержки в масле АМГ-10 (23 °С, 72ч)				
ΔQ, %	1,23	2,15	1,20	1,61
Ер, %	201	225	157	403
fr, МПа	16,3	6,2	13,6	16,9
f _{100 %} , МПа	8,8	2,3	8,5	4,5
Н, Шор А	64	52	68	60

Ер, % - относительное удлинение при разрыве; fr, МПа - условная прочность при разрыве; f_{100 %}, МПа – условное напряжение при удлинении на 100 %; Н, Шор А - твердость по Шору А; ΔV, см³ – объемное истирание; ОДС, % - остаточная деформация сжатия; ΔQ, % - степень набухания в среде масла АМГ-10.

Из таблицы 2 видно, что образцы, содержащие ТМТД и ТМТД+ДМТД, характеризуются схожей прочностью, составляющей 16,2 и 14,7 МПа, соответственно. Наибольшей прочностью при разрыве обладает образец, содержащий в своем составе ПДК, где прочность составляет 18,9 МПа, а наименьшей прочностью обладает образец с ДТДМ – 6,2 МПа. Результаты относительного удлинения при разрыве показали, что образцы с содержанием ТМТД характеризуются низкими показателями удлинения. Наибольшим удлинением 430 % обладает эластомер с ПДК, что свидетельствует о высокой эластичности данного материала. При этом наименьшим удлинением характеризуется образец, содержащий комбинацию ТМТД+ДТДМ. Увеличение прочности и снижения относительного удлинения отражается на условном напряжении при удлинении на 100 %; высокими показателями характеризуются образцы, содержащие в своем составе ТМТД и ТМТД+ДТДМ. Твердость эластомерных образцов во многом зависит от вулканизирующей группы и варьируется от 63 до 77 единиц по Шору А, что связано с различиями в плотности сшитой структуры.

По результатам испытания на износостойкость

наибольшей абразивостойкостью обладает образец с комбинацией ускорителей ТМТД+ДТДМ в составе вулканизирующей группы и составляет 0,019 г/см³. Напротив, наименьшей износостойкостью обладает образец эластомера с ДТДМ – 0,096 г/см³. Повышение износостойкости связано с образованием более прочной эластомерной матрицы, а при образовании слабых связей происходит более интенсивный отрыв частиц эластомера от основной части. Также низкие показатели физико-механических свойств эластомерного образца с ДТДМ объясняются тем, что он обычно используется только в комбинации с другими ускорителями вулканизации. Так, при комбинации с другими ускорителями ДТДМ замедляет процесс сшивания макромолекул и тем самым повышает стойкость к старению [9].

После термического старения выявлено изменение физико-механических свойств эластомеров, что связано с до- или перевулканизацией. Например, после термического старения прочность эластомера с ДТДМ в составе вулканизирующей группы сильно повысилась, предположительно за счет увеличения количества связанной серы с макромолекулами каучука. Напротив, прочность образцов на основе нитрильного каучука с ТМТД после термической обработки снижается на 35 % из-за термоокислительной деструкции. Относительное удлинение при разрыве эластомеров после термического старения также снизилось относительно исходных значений. Это можно объяснить последующим сшиванием молекул в эластомере после

термической обработки, что снижает эластичность образцов. Для образца, содержащего ПДК, значение удлинения снизилось только на 62 %, что объясняется наибольшей его устойчивостью к термоокислительной деструкции. Наибольшее снижение относительного удлинения в 2 раза наблюдается у образца с ДТДМ. Вследствие снижения эластичности у образцов наблюдается увеличение условного напряжения при удлинении на 100 %. Из таблицы 2 видно, что после термического старения происходит повышение твердости от 2 до 13 % относительно исходных резин. Данный факт можно объяснить образованием дополнительных связей между макромолекулами каучука в процессе термической обработки.

Наилучшими показателями ОДС обладают эластомеры, содержащие ПДК и ТМТД. Использование ускорителя вулканизации ТМТД приводит к формированию более активной пространственной сетки, а ПДК – к образованию С-С связей между макромолекулами каучука. Данные структуры препятствуют образованию новых связей при термическом воздействии повышенных температур. Применение одного ускорителя вулканизации ДТДМ в резиновой смеси не приводит к появлению достаточного количества серных соединений между макромолекулами бутадиен-нитрильного каучука, что серьезно отражается на показателях ОДС из-за деформации и последующей довулканизации при термическом воздействии.

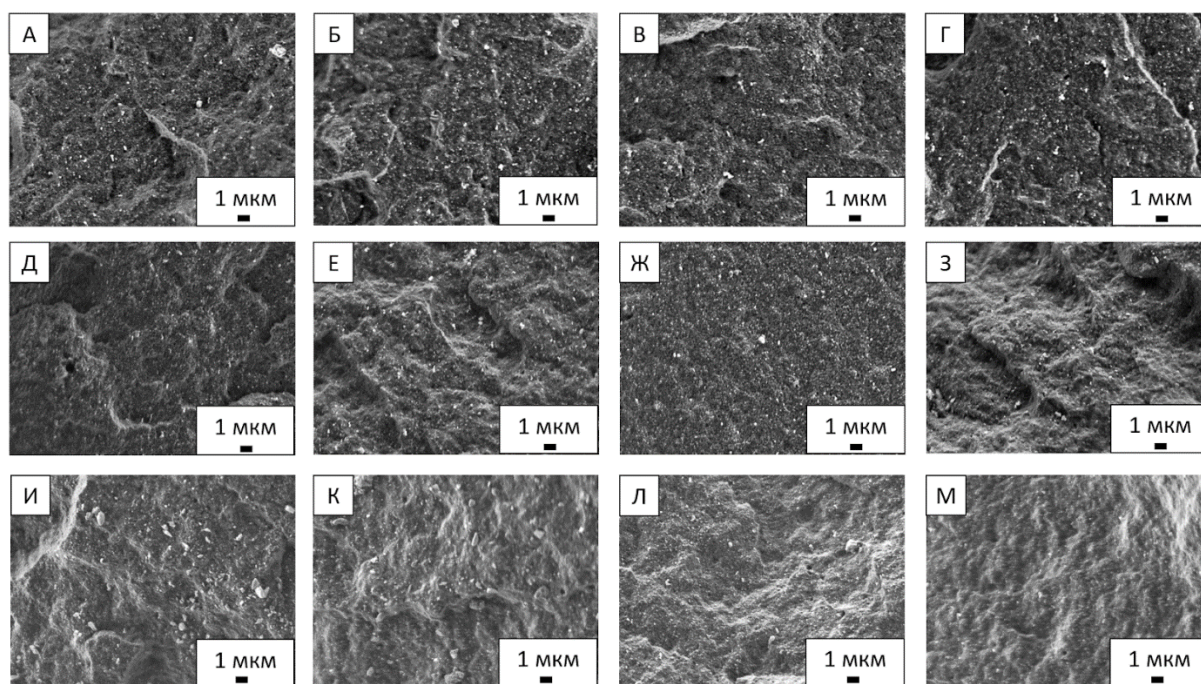


Рисунок 1 - Микрофотографии образцов в объеме: а) БНКС-28 ТМТД; б) БНКС-28 ДТДМ; в) БНКС-28 ТМТД+ДТДМ; г) БНКС-28 ПДК; д) БНКС-28 ТМТД после термического старения; е) БНКС-28 ДТДМ после термического старения; ж) БНКС-28 ТМТД+ДТДМ после термического старения; з) БНКС-28 ПДК после термического старения; и) БНКС-28 ТМТД после выдержки в масле АМГ-10; к) БНКС-28 ДТДМ после выдержки в масле АМГ-10; л) БНКС-28 ТМТД+ДТДМ после выдержки в масле АМГ-10; м) БНКС-28 ПДК после выдержки в масле АМГ-10

Figure 1 - Microphotographs of bulk samples: а) BNKS-28 TMTD; б) BNKS-28 DTDM; в) BNKS-28 TMTD+DTDM; г) BNKS-28 DCP; е) BNKS-28 TMTD after thermal aging; ф) BNKS-28 DTDM after thermal aging; г) BNKS-28 TMTD+DTDM after thermal aging; h) BNKS-28 DCP after thermal aging; и) BNKS-28 TMTD after immersion in AMG-10 oil; j) BNKS-28 DTDM after immersion in AMG-10 oil; k) BNKS-28 TMTD+DTDM after immersion in AMG-10 oil; l) BNKS-28 DCP after immersion in AMG-10 oil

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВУЛКАНИЗИРУЮЩЕЙ ГРУППЫ

После выдержки образцов в масле АМГ-10 прочность во всех образцах в целом сохраняется на уровне исходных значений. Т.е. воздействие масла АМГ-10 при проникновении внутрь эластомера мало влияет на физико-механические свойства. Некоторое изменение упруго-прочностных показателей связано с размягчением и разрыхлением эластомерного материала. Изменение условного напряжения не происходит у образцов, имеющих в вулканизирующей группе ТМТД, предположительно это связано с образованием более плотной сетчатой структуры, препятствующей проникновению гидравлического масла в объем. Наибольшее влияние масло АМГ-10 оказывает на значение твердости эластомеров. Во всех образцах происходит снижение твердости по Шору А за счет набухания и пластифицирующего действия масла.

После испытаний на набухание эластомерных образцов в гидравлическом масле наблюдается увеличение объема на 1,2-2,15 % в зависимости от используемых ингредиентов в вулканизирующих группах. Наименьшей степенью набухания характеризуется образец, содержащий в составе вулканизирующей группы комбинацию ускорителей ТМТД с ДТДМ, что объясняется образованием более плотной пространственной сетки в структуре эластомера. Такая сетка эффективно ограничивает проникновение молекул масла, снижая степень набухания. С другой стороны, эластомер с ускорителем ДТДМ демонстрирует наибольшую степень набухания из-за менее плотно сшитой структуры, которая облегчает проникновение масла в эластомерную матрицу.

На рисунке 1 представлены микрофотографии исходных эластомерных образцов, после термического старения и выдержки в масле АМГ-10.

Исходные образцы (рис. 1 а, б, в и г) обладают четко выраженной структурой с равномерным распределением технического углерода в эластомерной матрице. В образце с бинарным содержанием ускорителей вулканизации ТМТД и ДТДМ наблюдается большое количество рельефов, что может свидетельствовать о повышенной жесткости материала. Это подтверждается низким значением удлинения при разрыве. Образцы (рис. 1 д, е, ж и з), подвергшиеся термическому воздействию, демонстрируют структуру с большим количеством микрорельефов. Однако образец с бинарным содержанием ускорителей вулканизации отличается более гладкой поверхностью. Это указывает на увеличение жесткости материала, вызванное снижением подвижности макромолекул каучука из-за до- или перевулканизации. Эластомерные образцы (рис. 1 и, к, л, м) после выдержки в гидравлическом масле АМГ-10 приобретают более разрыхленную структуру по сравнению с исходными материалами и образцами после термического испытания. Это проявляется в потере четких граней и появлении более закругленных форм. Изменение структуры происходит из-за проникновения масла между макромолекулами каучука вглубь эластомерной матрицы, вследствие чего оказывается пластифицирующий эффект [10]. Наиболее выражено этот эффект наблюдается у эластомеров, содержащих в качестве ускорителя вулканизации ДТДМ (рис. 1 к) и вулканизирующий агент ПДК (рис. 1 м). По результатам исследования физико-механических свойств и микроструктуры можно предположить, что использование только ускорителя вулканизации ДТДМ недостаточно для формирования плотной сшитой структуры, способной эффективно препятствовать проникновению масла внутрь образца.

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 4 2025

В таблице 3 приведены результаты исследования температуры стеклования эластомеров методом дифференциально сканирующей калориметрии в зависимости от применяемых ускорителей вулканизации исходных образцов, после термического воздействия и выдержки в гидравлическом масле.

Таблица 3 - Температура стеклования эластомеров на основе каучука БНКС-28 исходных образцов, после термического воздействия и выдержки в гидравлическом масле в зависимости от вулканизирующей группы

Table 3 - Glass transition temperature of elastomers based on BNKS-28 rubber for initial samples, after thermal exposure, and after immersion in hydraulic oil, depending on the vulcanizing group

№	Образец	Температура стеклования, °С		
		Начало	Середина	Конец
1	БНКС-28 ТМТД	-31,8	-29,0	-25,9
	БНКС-28 ТМТД	-29,6	-27,6	-25,6
	БНКС-28 ТМТД	-36,9	-33,1	-28,3
2	БНКС-28 ДТДМ	-39,0	-35,4	-33,0
	БНКС-28 ДТДМ	-36,8	-33,9	-31,4
	БНКС-28 ДТДМ	-45,3	-41,1	-37,4
3	БНКС-28 ТМТД+ДТДМ	-29,4	-26,9	-23,4
	БНКС-28 ТМТД+ДТДМ	-27,6	-24,9	-22,3
	БНКС-28 ТМТД+ДТДМ	-37,3	-31,4	-25,9
4	БНКС-28 ПДК	-39,6	-36,0	-33,8
	БНКС-28 ПДК	-37,6	-34,9	-33,1
	БНКС-28 ПДК	-46,8	-43,2	-39,7

□ - исходный эластомер; ■ - эластомер после термического воздействия; ■ - эластомер после выдержки в гидравлическом масле

Из таблицы 3 видно, что низкой температурой стеклования среди исходных образцов обладает эластомер, содержащий в качестве вулканизирующего агента ПДК. Образец с ускорителем вулканизации ДТДМ также демонстрирует низкий показатель температуры стеклования, что, вероятно, обусловлено неразвитой пространственной сеткой эластомерной матрицы, из-за чего сохраняется подвижность макромолекул каучука при охлаждении. Применение ускорителей ТМТД и их комбинации с ДТДМ приводит к повышению температурного диапазона стеклования по сравнению с другими образцами. Это связано с образованием значительного количества серных соединений между макромолекулами каучука, ограничивающих их подвижность при низких температурах.

После термического старения образцов наблюдается увеличение средней температуры стеклования на 1,1–2,0 °С. Это связано с воздействием высоких температур, в результате которых возрастает количество связей между макромолекулами каучука, что снижает их подвижность и отражается на поведении материала при отрицательных температурах.

После выдержки в гидравлическом масле у всех образцов наблюдается смещение температуры стеклования в область более низкой температуры. Наиболее значительное снижение температуры стеклования на 7,2 °С наблюдается у эластомера с ПДК, а также у образца с ДТДМ - на 5,7 °С.

Такое влияние гидравлического масла АМГ-10 объясняется пластифицирующим действием, которое повышает подвижность макромолекул эластомера при низких температурах за счет его проникновения внутрь

эластомерной матрицы.

На рисунке 2 приведена диаграмма с результатами исследования начала сегментальной подвижности эластомеров методом термомеханического анализа.



Рисунок 2 - Диаграмма начала сегментальной подвижности эластомеров на основе каучука БНКС-28 исходных образцов, после термического воздействия и выдержки в гидравлическом масле АМГ-10 в зависимости от вулканизирующей группы

Figure 2 - Diagram of the onset of segmental mobility of elastomers based on BNKS-28 rubber for initial samples, after thermal exposure, and after immersion in AMG-10 hydraulic oil, depending on the vulcanizing group

Из диаграммы видно, что состав вулканизирующей группы исходных эластомеров оказывает влияние на начало сегментальной подвижности. Наименьшей температурой начала подвижности обладает образец с вулканизирующим агентом ПДК, которая начинается при -33,2 °С. По результатам исследования упругопрочностных свойств эластомерных образцов видно, что при серной вулканизации снижаются эластичность и вследствие этого - морозостойкость. Образец с ДТДМ также имеет относительно низкую температуру начала сегментальной подвижности, что связано с недостаточным образованием серных соединений между макромолекулами каучука.

После термической обработки наблюдается смещение начала сегментальной подвижности эластомеров в сторону высоких температур, наибольшее повышение происходит у образца, содержащего в качестве ускорителя вулканизации ДТДМ. Возможно, это происходит из-за образования более плотной пространственной сетки между макромолекулами каучука вследствие длительного воздействия высоких температур. Термическое старение приводит к снижению морозостойкости эластомеров из-за деструкции полимерной сетки, окисления и образования полярных групп, потери пластификаторов, увеличения жесткости материала.

После набухания эластомеров в гидравлическом

масле АМГ-10 наблюдается смещение температуры начала сегментальной подвижности в сторону более низких значений. Это связано с тем, что масло проникает вглубь структуры эластомера и оказывает пластифицирующий эффект [11]. Данный эффект увеличивает расстояние между макромолекулами каучука, повышая гибкость полимерной сетки, что, в свою очередь, приводит к улучшению морозостойкости материала. Наибольшее изменение температуры начала сегментальной подвижности наблюдается у образцов, содержащих в своем составе ДТДМ и ПДК. Это объясняется тем, что данные образцы характеризуются наибольшим значением набухания в гидравлическом масле и за счет пластифицирующего эффекта. Полученные результаты согласуются с теоретическими представлениями, согласно которым степень набухания напрямую влияет на подвижность макромолекул и, как следствие, на морозостойкость эластомеров.

По результатам проведенных температурных исследований бутадиен-нитрильных эластомеров можно утверждать, что состав вулканизирующей группы, условия и среда эксплуатации играют не последнюю роль в определении температуры стеклования и начала сегментальной подвижности.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВУЛКАНИЗИРУЮЩЕЙ ГРУППЫ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование физико-механических и структурных свойств эластомеров на основе каучука БНКС-28 позволило установить влияние состава вулканизирующей группы, воздействия высоких температур и гидравлического масла АМГ-10 на их эксплуатационные характеристики. Основные выводы работы заключаются в следующем:

- наилучшие упруго-прочностные свойства демонстрируют эластомеры, содержащие агент вулканизации ПДК. Их свойства остаются стабильными после термического воздействия и выдержки в масле АМГ-10, что делает их перспективными для использования в условиях, требующих высокой стабильности материала;

- действие высоких температур приводит к увеличению твердости образцов вследствие процесса довулканизации, а также к увеличению температуры стеклования и сегментальной подвижности при отрицательных температурах. Это связано с потерей подвижности между макромолекулами каучука;

- воздействие масла АМГ-10 оказывает пластифицирующий эффект, снижая твердость образцов и расширяя их температурный диапазон эксплуатации в сторону более низких температур. Это делает эластомеры с ПДК особенно подходящими для применения в условиях контакта с маслами при низких температурах;

- наибольшему набуханию и объемному истиранию подвержены образцы с ДТДМ, что обусловлено недостаточной прочностью сетки вулканизации и проникновением масла между макромолекулами эластомерной матрицы;

Условия и среда эксплуатации резинотехнических изделий оказывают ключевое значение в изменении свойств. Термическое старение и воздействие масла способны изменять эксплуатационные характеристики в зависимости от состава эластомера. Полученные результаты исследования подчеркивают важность учета условий эксплуатации при выборе состава эластомеров для обеспечения долговечности и сохранения функциональных свойств резинотехнических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримходжаев Н., Алматаев Т.О., Одилов Х.Р.У. Основные причины, вызывающие износ деталей автотранспортных средств, эксплуатирующихся в различных природно-климатических условиях // *Universum: технические науки*. 2020. Т. 74, № 5-1. С. 68-71.
2. Титарева А.С., Кириллов В.Н., Старцев О.В. Поведение материалов в элементах конструкций авиационной техники, изготовленных с применением ПКМ и систем ЛКП в условиях умеренно теплого климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 2. С. 81-85.
3. Кацер Н.Н., Серебряков Д.В. Правовая база организации воинских перевозок // *Специальная техника и технологии транспорта*. 2019. С. 40-45.
4. Направления и перспективы развития химмотологии топлива, масел и смазок / Д.В. Репин [и др.] // *Менделеев*. 2019. № 1. С. 8-13.
5. Особенности механизма трения эластомерных материалов различных типов. Теоретические и практические аспекты (обзор) / Е.В. Алифанов [и др.] // *Труды ВИАМ*. 2018. № 1 (61). С. 66-72.
6. Терентьев В.В., Аكوпова О.Б., Телегин И.А. Влияние карбоксилатов меди на основе валериановой и изовалериановой кислот на трибологические характеристики пластичных смазок // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2016. Т. 16, № 2. С. 100-105. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.93.

7. Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов / С.В. Заглядова [и др.] // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57, № 6. С. 726-736. DOI: 10.7868/S0028242117060168.

8. Алиева С.Г. Новая технология получения основы гидравлического масла АМГ-10 из азербайджанских парафинистых нефтей // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2010. № 2. С. 26-28.

9. Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д.С. Востриков [и др.] // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2019. № 12. С. 126-131.

10. Токарев А.В., Сиротинкин Н.В. Исследование процесса набухания полиуретановых отходов с целью регенерации // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79, № 12. С. 2040-2045.

11. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федотова Е.С. Перспективы применения нового пластификатора-дибутоксидиладипината для производства морозостойких резин уплотнительного назначения // *Каучук и резина*. 2008. № 1. С. 18-22.

Информация об авторах

А. А. Дьяконов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» имени доцента С.А. Слепцовой Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова»; научный сотрудник ФГБУН «Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН».

А. П. Васильев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» имени доцента С.А. Слепцовой Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

И. С. Макаров – аспирант, ведущий инженер, УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов» имени доцента С.А. Слепцовой Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

А. М. Спиридонов – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, зав. лаб. «Полимерные композиты для Севера» Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

П. В. Винокуров – научный сотрудник УНТЛ «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

А.А. Охлопкова – доктор технических наук, профессор химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

А. Г. Туисов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН».

А. К. Кычкин – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН».

REFERENCES

1. Karimkhodzhaev, N., Almatayev, T.O. & Odilov, Kh.R.U. (2020). Osnovnyye prichiny, vyzvayushchiye iznos detaley avtotransportnykh sredstv, ekspluatiruyushchikh v razlichnykh prirodno-klimaticheskikh usloviyakh. *Universum: tekhnicheskkiye nauki*, (74 (5-1)), 68-71. (In Russ.).

2. Titareva, A.S., Kirillov, V.N. & Startsev, O.V. (2013). Povedeniye materialov v elementakh konstruktivnykh aviatsonnoy tekhniki, izgotovlennykh s primeneniym PKM i sistem LKP v usloviyakh umerenno teplogo klimata. Aviatsonnyye materialy i tekhnologii, (2), 81-85. (In Russ.).

3. Katser, N.N. & Serebryakov, D.V. (2019). Pravovaya baza organizatsii voinskiykh perevozok. Spetsial'naya tekhnika i tekhnologii transporta, 40-45. (In Russ.).

4. Repin, D.V., Solov'yev, A.V., Komerzan, A.N., Alekshin, D.A. & Artyukhov, S.A. (2019). Napravleniya i perspektivy razvitiya khimii topliva, masel i smazok. Mendeleyev, (1), 8-13. (In Russ.).

5. Alifanov, Y.V., Chaykun, A.M., Gorlov, D.S. & Venediktova, M.A. (2018). Osobennosti mekhanizma treniya elastomernykh materialov razlichnykh tipov. Teoreticheskiye i prakticheskiye aspekty (obzor). Trudy VIAM, (1 (61)), 66-72. (In Russ.).

6. Terentyev, V.V., Akopova, O.B. & Telegin, I.A. (2016). Vliyaniye karboksilatov medi na osnove valerianovoy i izovalerianovoy kislot na tribologicheskiye kharakteristiki plastichnykh smazok. Zhidkiye kristally i ikh prakticheskoye ispol'zovaniye, 16 (2), 100-105. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.93. (In Russ.).

7. Zaglyadova, S.V., Antonov, S.A., Maslov, I.A., Kitova, M.V., Rudyak, K.B. & Leymeter, T.D. (2017). Tekhnologii proizvodstva ekologicheskoy bezopasnykh masel-plastifikatorov. Neftekhimiya, 57 (6), 726-736. DOI: 10.7868/S0028242117060168. (In Russ.).

8. Aliyeva, S.G. (2010). Novaya tekhnologiya polucheniya osnovy gidravlicheskogo masla AMG-10 iz azerbaydzhanskiykh parafinistykh neftey. Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt, (2), 26-28. (In Russ.).

9. Vostrikov, D.S., Bochkaryov, Ye.S., Dimitrov, P.V. & Vanyev, M.A. (2019). Issledovaniye vliyaniya effektivnykh vulkanizuyushchikh sistem na svoystva rezin na osnove butadien-nitrilnogo kauchuka. Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, (12), 126-131. (In Russ.).

10. Tokarev, A.V. & Sirotinkin, N.V. (2006). Issledovaniye protsessov nabukhaniya poliuretanovykh otkhodov s tselyu regeneratsii. Zhurnal prikladnoy khimii, 79 (12), 2040-2045. (In Russ.).

11. Petrova, N.N., Portnyagina, V.V. & Fedotova, Y.S. (2008). Perspektivy primeneniya novogo plastifikatora-dibutoksietiladipinata dlya proizvodstva morozostoykikh rezin uplotnitelnogo naznacheniya. Kauchuk i rezina, (1), 18-22. (In Russ.).

Information about the authors

A. A. Dyakonov, Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites" named after associate professor S.A. Sleptsova, Institute of Natural Sciences, NEFU; researcher of the "V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS".

A. P. Vasilev, Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites" named after associate professor S.A. Sleptsova, Institute of Natural Sciences, NEFU.

I. S. Makarov, Postgraduate student, Leading Engineer of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites" named after associate professor S.A. Sleptsova, Institute of Natural Sciences, NEFU.

A. M. Spiridonov, Candidate of Chemical Sciences, Leading researcher - Head of the laboratory "Polymer composites for the North condition", Institute of Natural Sciences, NEFU.

P. V. Vinokurov, researcher of the educational, scientific and technological laboratory "Graphene nanotechnologies", Institute of Physics and Technologies, NEFU.

A. A. Okhlopova, Doctor of Technical Sciences, Chief researcher of the educational, Institute of Natural Sciences, NEFU.

A. G. Tuisov, Candidate of Technical Sciences, senior researcher of the Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS".

A. K. Kychkin, Candidate of Technical Sciences, leading researcher of the "V.P. Larionov institute of Physical and Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS".

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 07 июня 2025; одобрена после рецензирования 24 ноября 2025; принята к публикации 28 ноября 2025.

The article was received by the editorial board on 07 June 2025; approved after editing on 24 Nov 2025; accepted for publication on 28 Nov 2025.