

Влияние структуры и состава эластомерных смесей на механические свойства вулканизатов СКЭП-БНК

Э. Н. Ахмедов, С. В. Рзаева*

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, АЗ1010, Азербайджан
e-mail: soni_76@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2024

После доработки 28.11.2024

Принята к публикации 02.12.2024

Исследовано влияние химического состава и структурных характеристик эластомерных смесей на механические свойства вулканизатов, полученных на основе стирольного этиленпропиленового бутадиен-нитрильного каучука (СКЭП-БНК). Основное внимание уделено влиянию концентрации полидиенового каучука (ПД) и дитиобис-малеимидов (ДТБФМ) на прочностные показатели, устойчивость к термоокислительному старению и усталостную выносливость вулканизатов. Представлены результаты экспериментальных работ, связанных с изменением механических свойств в зависимости от варьирования концентраций указанных компонентов в смеси. Обсуждаются возможные механизмы улучшения свойств вулканизатов при воздействии внешних факторов.

Ключевые слова: полидиеновый каучук, этиленпропиленовый каучук, вулканизаты, сополимеры

УДК 544.65

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.6.57>

ВВЕДЕНИЕ

Эластомеры являются одним из ключевых материалов для производства различных промышленных изделий благодаря их уникальной комбинации эластичности и прочности. Эти материалы широко используются в машиностроении, химической и автомобильной промышленности, а также в медицинских изделиях [1–3]. Однако свойства эластомеров зависят от множества факторов, таких как тип каучука, характер применяемых наполнителей, тип и количество вулканизирующих агентов, а также температура и условия окружающей среды. Разработка эластомерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками является одной из важнейших задач в области материаловедения.

Электрофизические свойства вулканизатов – важный фактор, определяющий их применимость в различных отраслях, включая электротехническую и автомобильную промышленность. Одним из ключевых параметров электрофизических характеристик является диэлектрическая проницаемость, то есть способность материала накапливать и передавать электрические заряды. Вулканизаты на основе сополимеров этилена с пропиленом и бутадиен-нитрильного каучука (СКЭП-БНК) демонстрируют хорошие изоляционные свойства благодаря наличию в их структуре функциональных групп,

которые снижают проводимость и увеличивают электрическую прочность.

Введение в состав вулканизатов таких наполнителей, как оксид цинка (ZnO), эфир нафтеновой кислоты и технический углерод (ПЗ24), способствует улучшению электрофизических характеристик. Технический углерод, обладая высокой проводимостью и распределением зарядов, обеспечивает снижение пробоя материала и повышение его стойкости к электрическим полям. Оксид цинка играет двойную роль: с одной стороны, он улучшает сшивку полимерных сеток, что увеличивает механическую прочность вулканизатов, с другой стороны, он способствует равномерному распределению электрического поля внутри материала, снижая вероятность локализованных перегревов и пробоев.

При этом важным фактором является влияние температуры и времени старения на электрофизические свойства вулканизатов. Эксплуатация при повышенных температурах может вызывать изменение диэлектрической проницаемости и утрату электрической прочности, однако исследования показывают, что вулканизаты на основе СКЭП-БНК, содержащие полидиен (ПД) и дитиобис-малеимиды (ДТБФМ), сохраняют стабильные электрофизические свойства даже после продолжительного теплового старения. Это объясняется формированием прочных сетей поперечных связей, которые обеспечивают

устойчивость структуры материала к термоокислительному воздействию и предотвращают ускоренную деградацию под действием электрических полей.

Кроме того, такие вулканизаты демонстрируют низкие уровни диэлектрических потерь, что делает их идеальными кандидатами для применения в качестве изоляционных материалов в высоковольтных системах. Благодаря своей высокой стойкости к тепловым и электрическим нагрузкам данные материалы могут успешно использоваться в кабельной продукции, электроизоляции и других областях, где необходимы высокие электрические и механические характеристики в экстремальных условиях эксплуатации.

Механические свойства вулканизатов, полученных из эластомерных смесей, в значительной степени определяются их составом и структурой. Как известно, в структуре эластомерной матрицы могут формироваться сетки поперечных связей, которые значительно влияют на физико-механические свойства материала, такие как прочность на разрыв, твердость, эластичность и стойкость к различным видам старения. Исследования показали, что использование определенных типов добавок может улучшить данные свойства за счет создания более прочных и термостойких поперечных связей в структуре вулканизата.

Особое внимание в данной работе уделено исследованию действия полидиенового каучука и дитиобис-малеимидов, которые, по предварительным данным, обладают высокой реакционной способностью и могут значительно улучшить механические свойства вулканизатов при их добавлении в смеси на основе сополимеров СКЭП–БНК. Оксид цинка и технический углерод (печной углерод П324) использовались в качестве наполнителей для повышения прочностных характеристик материала [4]. В данном исследовании изучено влияние химического состава и структуры этих систем на механические свойства вулканизатов, а также на их поведение при старении и различных видах деформации.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основной задачей настоящей работы является исследование влияния ПД, ДТБФМ и наполнителей на механические свойства вулканизатов, полученных на основе стирольного этиленпропиленового бутадиен-нитрильного каучука (СКЭП–БНК). В частности, необходимо решить следующие задачи:

1. Оценить изменение прочностных характеристик вулканизатов при варьировании концентрации ПД и ДТБФМ.

2. Изучить влияние термоокислительного старения на свойства вулканизатов, включая изменение эластичности, твердости и прочности.

3. Определить усталостную выносливость материалов при различных видах деформации, таких как многократное растяжение и изгиб.

4. Исследовать влияние наполнителей, в частности технического углерода и оксида цинка, на формирование поперечных связей в структуре вулканизатов и их роль в улучшении эксплуатационных характеристик материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые эластомерные смеси были приготовлены на основе сополимеров СКЭП–БНК (60:40). Основные компоненты смесей включали полидиеновый каучук, дитиобис-малеимиды, оксид цинка (ZnO), технический углерод (П324) и пластификатор этиленпропиленового каучука. Подготовка смесей осуществлялась на вальцах при температуре 303–313К, после чего смеси подвергались высокотемпературной вулканизации при температуре 423 К и давлении 10 МПа в течение 40 минут.

Для оценки механических свойств вулканизатов использовались следующие методы:

- Прочность на разрыв определялась согласно стандарту ГОСТ 270-75 с использованием разрывной машины.

- Относительное удлинение измерялось с помощью универсальной испытательной машины.

- Твердость определялась по методу ТМ-Z.

- Эластичность измерялась методом отскока после теплового старения.

- Стойкость к термоокислительному старению оценивалась после воздействия температуры 373К в течение 72 часов.

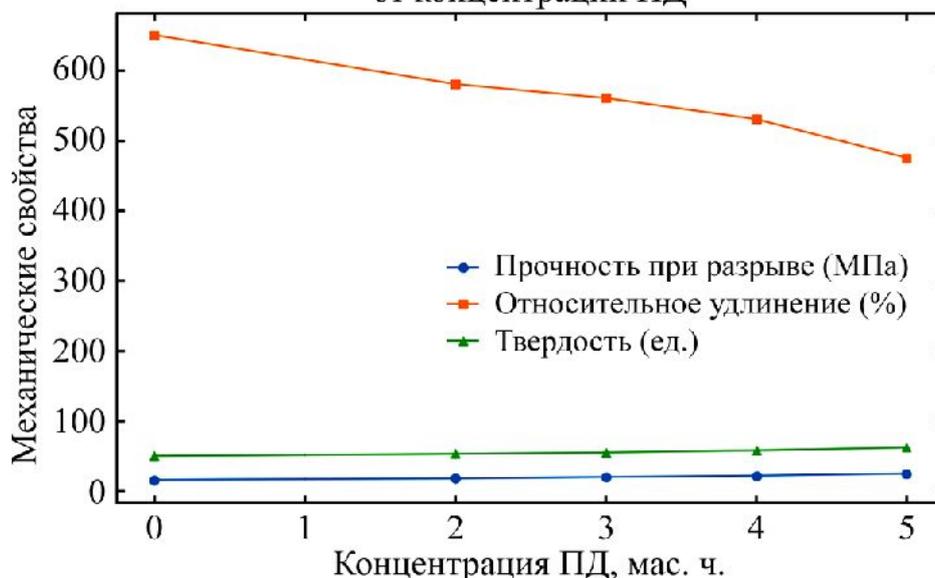
Результаты представлены в [табл. 1](#).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из [табл. 1](#) видно, что с увеличением концентрации ПД и ДТБФМ происходит значительное улучшение прочностных характеристик вулканизатов. Введение полидиенового каучука в количестве 2 мас. ч. и дитиобис-малеимидов в количестве 1,5 мас. ч. приводит к увеличению прочности при разрыве на 12,5% по сравнению с исходным составом. Это может быть связано с усилением взаимодействия между сетками эластомера и наполнителями, что приводит к

Таблица 1. Механические свойства вулканизатов на основе СКЭП-БНК в зависимости от концентрации ПД и ДТБФМ

Показатели	ПД (мас. ч.)	ДТБФМ (мас. ч.)	Прочность, МПа	Удлинение, %	Твердость, ед.
0	0	16	650	50	57
2	1,5	18	580	53	61
3	2,0	20	560	55	63
4	2,5	22	530	58	64
5	3,0	25	475	62	64

Зависимость механических свойств вулканизаторов от концентрации ПД**Рис. 1.** Зависимость прочности при разрыве, относительного удлинения и твердости вулканизаторов от концентрации ПД и ДТБФМ.**Таблица 2.** Механические свойства вулканизатов на основе сополимеров СКЭП-БНК в зависимости от концентрации полидиена и дитиобис-малеимидов

Показатели	Концентрация ПД, мас. ч.	Концентрация ДТБФМ, мас. ч.	Концентрация поперечных связей, см ³⁻³
	0	2	3
Предел прочности при разрыве, МПа	16	18	20
Относительное удлинение, %	650	580	560
Твердость по ТМ-2, усл. ед. (после старения при 373 К, 72 ч)	50	53	55
Эластичность по отскоку, % при 293 К (после старения при 373 К, 72 ч)	57	61	63
Сопротивление тепловому старению (373 К, 72 ч) по прочности	0,68	0,68	0,70
Сопротивление тепловому старению (373 К, 72 ч) по относительному удлинению	0,72	0,72	0,71
Динамическая выносливость при многократных растяжениях при 293 К (после старения при 373 К, 72 ч)	21	24	28

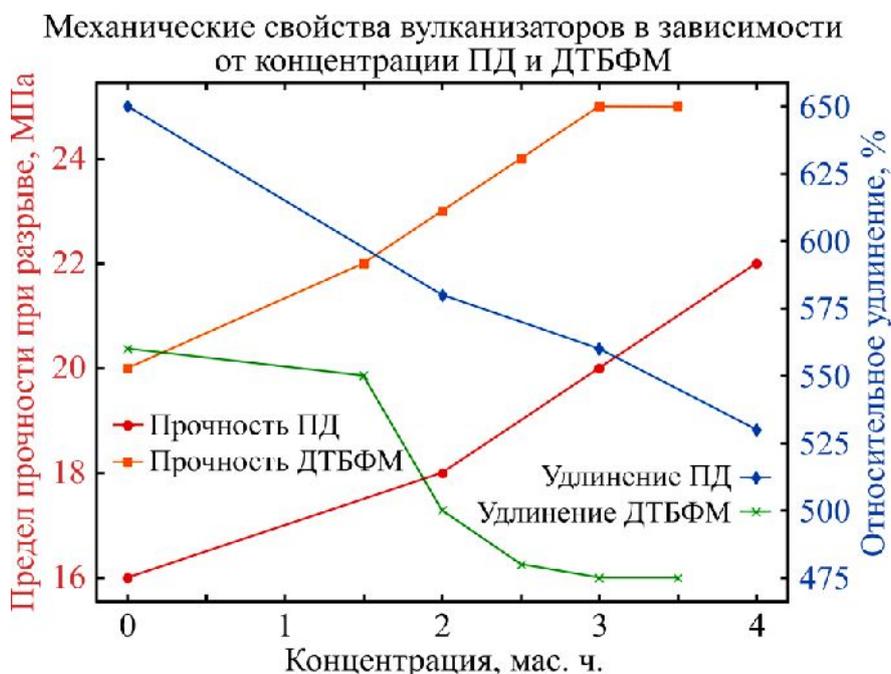


Рис. 2. График зависимости механических свойств вулканизаторов от концентрации ПД и ДТБФМ.

формированию более прочных поперечных связей [5–7].

Также наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве, что связано с уменьшением подвижности цепей полимера вследствие увеличения количества поперечных связей. Твердость материала после старения возрастает на 20%, что свидетельствует о формировании более жесткой сетки в результате термоокислительного старения.

Эластичность по отскоку после теплового старения показала, что исследуемые вулканизаты сохраняют высокие показатели эластичности даже после воздействия на них температуры 373 К в течение 72 часов, что подтверждает высокую устойчивость поперечных связей в системе.

На рис. 1 показаны зависимости прочности при разрыве, относительного удлинения и твердости вулканизаторов от концентрации ПД и ДТБФМ.

Исследование механических свойств вулканизаторов на основе сополимеров СКЭП-БНК (60:40) показало значительное влияние концентрации ПД и ДТБФМ на такие важные параметры, как прочность при разрыве, относительное удлинение, твердость, эластичность и термостойкость [8–10].

Результаты эксперимента показали, что увеличение концентрации ПД и ДТБФМ в эластомерной смеси приводит к улучшению ключевых характеристик вулканизаторов. Прочность при разрыве постепенно возрастает с увеличением концентрации как ПД, так и ДТБФМ. Например, при отсутствии ПД предел прочности составляет 16 МПа, тогда как при

концентрации ПД в 4 мас. ч. он возрастает до 22 МПа. Аналогичная картина наблюдается и с ДТБФМ: при увеличении его содержания до 3,5 мас. ч. прочность вулканизаторов достигает 25 МПа.

Ниже приведена табл. 2, указывающая на механические свойства вулканизаторов на основе сополимеров СКЭП-БНК (60:40) в зависимости от концентрации ПД и ДТБФМ при постоянном содержании оксида цинка (ZnO), эфира нафтенного кислородсодержащего и технического углерода (печной ПЗ24). Режим вулканизации: 423 К в течение 40 минут.

Табл. 2 показывает, что увеличение концентрации ПД и ДТБФМ способствует росту прочности вулканизаторов при разрыве, а также улучшению их твердости и стойкости к термоокислительному старению.

Относительное удлинение при растяжении уменьшается с ростом концентрации как ПД, так и ДТБФМ, что указывает на увеличение жесткости материала. Максимальные значения удлинения (650% для ПД и 560% для ДТБФМ) наблюдаются при отсутствии добавок, в то время как минимальные значения (530 и 475%) получены при высоких концентрациях добавок.

Твердость вулканизаторов после термоокислительного старения возрастает по мере увеличения концентрации ПД и ДТБФМ. Эти данные подтверждают увеличение плотности поперечных связей, что также улучшает устойчивость вулканизаторов к деформациям.

Эластичность по отскоку при температуре 293 К после термического старения демонстрирует положительные изменения с увеличением концентрации ПД и ДТБФМ. Максимальные

значения эластичности (64%) достигнуты при концентрациях добавок 4 мас. ч. ПД и 3,5 мас. ч. ДТБФМ.

Сопrotивление тепловому старению показывает, что вулканизаты, содержащие ПД и ДТБФМ, обладают значительно большей устойчивостью к термическим воздействиям по сравнению с вулканизатами без этих добавок. Сопrotивление старению как по прочности, так и по относительному удлинению увеличивается по мере роста концентрации добавок, что свидетельствует о повышенной долговечности таких материалов.

Динамическая выносливость вулканизатов после старения также демонстрирует положительную зависимость от концентрации ПД и ДТБФМ. С ростом содержания этих добавок возрастает стойкость материала к многократным деформациям при 293 К, что подтверждает их пригодность для применения в условиях динамических нагрузок.

На рис. 2 представлен график, демонстрирующий зависимость прочности при разрыве и относительного удлинения вулканизатов от концентрации ПД и ДТБФМ.

Этот график демонстрирует, что с увеличением концентрации полидиена и дитиобис-малеимидов прочность вулканизатов значительно возрастает, тогда как относительное удлинение снижается.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования было установлено, что добавление полидиенового каучука и дитиобис-малеимидов в эластомерные смеси на основе сополимеров СКЭП-БНК позволяет существенно улучшить механические свойства вулканизатов. Основные выводы работы заключаются в следующем:

1. Увеличение концентрации ПД и ДТБФМ приводит к росту прочности при разрыве и твердости вулканизатов.

2. Вулканизаты обладают высокой устойчивостью к термоокислительному старению и сохраняют свои механические характеристики даже после длительного воздействия высоких температур.

3. Увеличение количества поперечных связей в структуре вулканизатов способствует их повышенной усталостной выносливости при деформации.

Таким образом, результаты данного исследования подтверждают, что добавление ПД и ДТБФМ в эластомерные смеси на основе сополимеров СКЭП-БНК существенно улучшает их механические свойства, термостойкость и долговечность, что делает такие материалы перспек-

тивными для различных технических решений, требующих высокой прочности и устойчивости к воздействию окружающей среды.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ibrahim M. and Alarifi, A comprehensive review on advancements of elastomers for engineering applications, *Adv. Industr. Eng. Polymer Res.*, 2023, vol. 6, no. 4, p. 451. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.05.001>
2. Yang, L., Ou, Z. and Jiang, G., Research progress of elastomer materials and application of elastomers in drilling fluid, *Polymers*, 2023, vol. 15, art. ID 918. <https://doi.org/10.3390/polym15040918>
3. Burelo, M., Martínez, A., Hernández-Varela, J.D., Stringer, T., et al., Recent developments in synthesis, properties, applications and recycling of bio-based elastomers, *Molecules*, 2024, vol. 29, no. 2, art. ID 387. <https://doi.org/10.3390/molecules29020387>.
4. Мамедов, Ш.М., Ахмедов, Э.Н., Рзаева, С.В., Модифицированные этиленпропиленовые каучуки с ненасыщенными каучуками и реакционноспособными низкомолекулярными соединениями, *Электрон. обраб. матер.*, 2024, т. 60, № 2, p. 64.
5. Lipińska, M. and Imiela, M., Morphology, rheology and curing of (ethylene-propylene elastomer/hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber) blends reinforced by POSS and organoclay, *Polym. Test.*, 2019, vol. 75, p. 26. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.020>
6. Ahmedov, E., Mammadov, N. and Rzayeva, S., The mechanism of electric discharge effect on the modification process of linear low-density polyethylene, *Przegl. Elektrotechn.*, 2023, no. 6, p. 208. <https://doi.org/10.15199/48.2023.06.42>
7. Рзаева, С.В., Исследование структурных и механических свойств модифицированных этиленпропиленовых каучуков в присутствии 4, 4'-дитиобис п-фенилмалеимида, *Вестник науки*, 2022, т. 5, № 7 (52), с. 104.
8. Ahmedov, E., Safiyev, E., Rzayeva, S., Mammadov, N., et al., Obtaining a graft copolymer of polyethylene by electrodischarge synthesis, *Przegl. Elektrotechn.*, 2023, vol. 99, no. 11, p. 100. <http://pe.org.pl/articles/2023/11/17.pdf>
9. Mammadov, Sh.M., Rzayeva, S.A., Garibov, A.A. and Mehdiyeva, R.N., Radiation-chemical structure of acrylonitrile butadiene rubber with copolymer vinyl chloride and vinyl acetate, *Amer. J. Polymer Sci.*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 76.
10. Althues, H., Simon, P., Philipp F. and Kaskel, S., Integration of zinc oxide nanoparticles into transparent poly(butanediol-monoacrylate) via

photopolymerisation, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, vol. 6, no. 2, p. 409.

Summary

This article studies the influence of the chemical composition and structural characteristics of elastomer mixtures on mechanical properties of vulcanizates obtained from the styrene-rubber ethylene-propylene butadiene-nitrile rubber. The main attention is paid to the influence of the concentration of polydiene rubber and dithiobismaleimides on the strength properties, resistance

to thermal-oxidative aging, and fatigue endurance of vulcanizates. The study presents the results of the experimental work related to changes in mechanical properties depending on the variation of concentrations of those components in the mixture. In conclusion, possible mechanisms for improving the properties of vulcanizates under the influence of external factors are discussed.

Keywords: polydiene rubber, ethylene-propylene rubber, vulcanizates, copolymers