Влияние БНК на комплекс технологических свойств бинарных смесей на основе СКЭП

Э. Н. Ахмедов, С. В. Рзаева*

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, 1010, Азербайджан
**e-mail: soni_76@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.07.2025
После доработки 06.08.2025
Принята к публикации 08.08.2025

Исследованы структурные и физико-химические свойства бинарных полимерных смесей на основе сополимера этилена с пропиленом (СКЭП) и бутадиен-нитрильного каучука (БНК) с целью повышения их технологической и термической устойчивости. Проведен комплексный анализ влияния состава и условий пластификации на процессы сшивания, структурообразования и термоокислительной деструкции. Экспериментально установлено, что увеличение доли БНК способствует развитию пространственной сетки за счет радикальных реакций, активируемых двойными связями и полярными группами. Оптимальные показатели вязкости, эластичности и содержания геля достигаются при соотношении СКЭП:БНК = 60:40. Полученные результаты подтверждены спектральным и реологическим анализом, а также расчетами степени сшивки по уравнению Флори–Ренера. Работа демонстрирует перспективность направленного модифицирования СКЭП-содержащих композиций с помощью реакционно-активных эластомеров для создания термостойких и прочных полимерных материалов.

Ключевые слова: СКЭП, полимерные смеси, сшивание, термоокислительная деструкция, гелеобразование, структурная модификация, радикальные реакции, термостойкость

УДК 544.65
https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.4.65

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия значительно вырос интерес к созданию многофазных полимерных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Одним из перспективных направлений является разработка полимер-полимерных смесей, сочетающих в себе достоинства различных типов эластомеров. Такие смеси позволяют достигать синергетического эффекта за счет взаимо-действия компонент на молекулярном уровне, что открывает широкие возможности в регулировании свойств конечного материала – от технологических до механических и климатостойких.

Сополимер этилена с пропиленом (СКЭП) отличается высокой термо- и озоностойкостью, хорошей устойчивостью к воздействию влаги и УФ-излучению, а также стабильностью при эксплуатации в широком температурном диапазоне. Однако его недостаточная реакционная способность, связанная с отсутствием ненасыщенных связей в макромолекуле, ограничивает возможности его химической модификации и сшивания [1–3], которые особенно важны при создании прочной пространственной сетки, необходимой для повышения прочности, устойчивости к деформациям и улучшения перерабатываемости.

В то же время бутадиен-нитрильный каучук (БНК), содержащий двойные связи и полярные группы, обладает высокой реакционной способностью и адгезией к различным материалам. Он широко используется в резинотехнической промышленности благодаря своей маслобензостойкости, теплостойкости и способности к эффективному сшиванию как при воздействии серы, так и органических пероксидов.

Совмещение СКЭП с БНК позволяет получить бинарную полимерную систему, в которой БНК выполняет роль реакционно-активного модификатора, способного индуцировать процессы сшивания и структурирования, компенсируя химическую инертность СКЭП. Однако эффективность такого совмещения во многом зависит от соотношения компонентов, условий механической и термической обработки, а также от кинетики процессов деструкции и термоокисления, происходящих в ходе пластикации.

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью повышения технологической и термической устойчивости СКЭП-содержащих композиций за счет целенаправленного введения БНК и понимания закономерностей изменения

структуры и свойств при совместной термообработке. Исследование направлено на изучение комплексного влияния БНК на свойства СКЭП-БНК-систем при различных соотношениях компонентов, с акцентом на механизмы сшивания, структурообразования и термоокислительной деструкции.

Цель работы – определить оптимальное соотношение СКЭП и БНК, обеспечивающее наилучшие показатели перерабатываемости, вязкости, эластичности и устойчивости полученных смесей, а также раскрыть кинетические и молекулярные механизмы, лежащие в основе структурных преобразований, протекающих при пластикации на вальцах. Работа включает экспериментальные данные, спектральный анализ, анализ гелеобразования и оценку кинетики термоокислительных процессов в исследуемых смесях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны бинарные композиции на основе сополимера этилена с пропиленом и бутадиен-нитрильного каучука, обладающие высокой технологической совместимостью и способностью к структурной модификации [4–6]. Данные полимерные системы представляют собой термореактивные и термопластичные матрицы, широко применяемые в различных отраслях промышленности благодаря устойчивости к действию масел, топлива, термоокислительной и механической нагрузке. Смеси формировались в трех массовых соотношениях: СКЭП:БНК = 80:20, 70:30 и 60:40, что позволило охарактеризовать влияние содержания каждого компонента на структурно-механические параметры материалов.

Подготовка образцов осуществлялась путем механического смешения компонентов на двухвалковой лабораторной установке, обеспечивающей контролируемые условия пластификации. Процесс проводился при температуре 323 K, скорости вращения валков 40 об/мин и варьируемом времени от 10 до 40 минут (с шагом 10 минут). Для моделирования термоокислительной деструкции и инициирования реакций сшивания часть образцов дополнительно подвергалась пластификации при повышенной температуре 373 K и увеличенной скорости вращения (n = 102 об/мин) в течение интервалов до 20 минут. Такой подход позволил имитировать реальные эксплуатационные условия и усилить радикальные процессы, протекающие в системе.

Физико-механические и молекулярные характеристики оценивались с использованием комплекса стандартных и специализированных методик. Жесткость (гс) определялась по ГОСТ, а пластичность – как остаточная деформация после сжатия. Эластическое восстановление (мм) характеризовало упругость и способность образца возвращаться к исходной геометрии после снятия внешней нагрузки. Вязкость по Муни (усл. ед.), определяемая при температуре 100 °C в течение 5 минут, служила чувствительным показателем состояния макромолекулярной структуры, включая степень разветвления и термостабильности [6, 7].

Состояние пространственной сетки оценивалось на основе данных о степени сшивки, которая рассчитывалась по классическому уравнению Флори–Ренера [1]:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{\rho_r RT}{\eta}\left(\frac{|\eta|}{C}\right)^2,$$

где M_c – средняя молекулярная масса между узлами сетки; ρ_r – плотность полимера; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; [η] – характеристическая вязкость; C – константа взаимодействия.

Это уравнение позволяет оценить плотность поперечных сшивок (узлов) в трехмерной сетке, возникающей в результате радикальной сшивки цепей. Измерения содержания геля (%) проводились гравиметрическим методом после экстракции бензолом, а плотность геля (г/см³) устанавливалась как отношение массы нерастворимого остатка к его объему.

Анализ молекулярной архитектуры золь-фракций осуществлялся методом Уббелоде в растворе бензола для определения характеристической вязкости [η]. Значения полидисперсности (M_w/M_n), а также микроструктурные особенности, включая содержание транс-1,4-звеньев в цепях БНК, определялись по данным ИК-спектроскопии и хроматографического анализа.

Механизмы термоокислительной деструкции и сшивания анализировались на основе изменения молекулярной массы золь-фракций, характера ИК-поглощения в области 950–970 $см^{-1}$ (связанные с транс-конфигурациями и двойными связями), а также вязкости по Муни в интервале температур 373–380 K. Полученные данные интерпретировались в рамках цепных радикальных механизмов, включающих стадии инициации, роста и обрыва цепей, что позволило охарактеризовать вклад каждого полимера в структуру и стабильность конечной композиции.

Таблица. Зависимость свойств бинарных систем СКЭП–БНК от продолжительности пластикации при 323 К

Показатель	Время (мин)	80:20	70:30	60:40
Жесткость, гс	10–40	650–520	710–540	850–700
Пластичность, усл. ед.	10–40	0,35–0,21	0,40–0,28	0,50–0,36
Эластическое восстановление, мм	10–40	0,5–2,0	1,5–2,4	2,1–0,9
Вязкость по Муни, усл. ед.	10–40	35–49	42–52	38–55
Содержание геля, %	10–40	33–50	39–53	44–56
Характеристическая вязкость η	10–40	0,35–0,41	0,39–0,50	0,45–0,58
Плотность геля, г/см³	10–40	0,021–0,022	0,025–0,029	0,029–0,031
$1/Mc \times 10^4$, моль/см³	10–40	2,0–1,5	1,7–1,2	1,5–0,80

Анализ термоокислительных процессов проводился с целью выявления механизмов, лежащих в основе изменения физико-химических характеристик исследуемых бинарных систем при термическом и окислительном воздействии [8]. Особое внимание уделялось измерениям вязкости по Муни, характеру ИК-поглощения в области 950–970 $см^{-1}$, а также изменению молекулярной массы золь-фракций в интервале температур 373–380 К. Наблюдаемые изменения ассоциировались с развитием цепных радикальных реакций, описывающих термоокислительную модификацию полимеров.

Механизм включает следующие основные стадии:

Инициирование

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}.$$

Развитие цепи

$$R + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}.$$

Разветвление цепи

$$ROOH + RH \rightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O.$$

Деструкцию

$$2ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H_2O.$$

Обрыв цепи

$$ROOH^{\cdot} + ROOH^{\cdot} \rightarrow ROOR + O_2.$$

Данные реакции способствуют формированию поперечных связей между макромолекулами, увеличивая степень сшивки материала. Бутадиен-нитрильный каучук, содержащий ненасыщенные двойные связи, активно участвует в этих процессах даже в отсутствие специальных сшивающих агентов, образуя пространственно-сшитые структуры [9, 10]. В то же время СКЭП как насыщенный сополимер требует присутствия внешних инициаторов (например, органических пероксидов) для эффективного протекания процессов сшивания. Это обусловлено отсутствием реакционноспособных π-связей в основной цепи СКЭП.

Таким образом, реакционноспособность каждого компонента в бинарной системе по отношению к окислительным и сшивающим воздействиям определяет характер формирующейся сетки и в значительной степени влияет на совокупные свойства полученных композиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Экспериментальные данные свидетельствуют о выраженной зависимости всех свойств композиций от соотношения компонентов и времени пластикации. В таблице приведены основные результаты, полученные при 323 К.

Результаты показывают, что при увеличении содержания БНК возрастает эластичность, плотность геля и вязкость золь-фракции. Особенно выражено это при соотношении 60:40, когда происходят ускоренные процессы образования пространственной сетки, что подтверждается ростом характеристической вязкости и снижением 1/Mc.

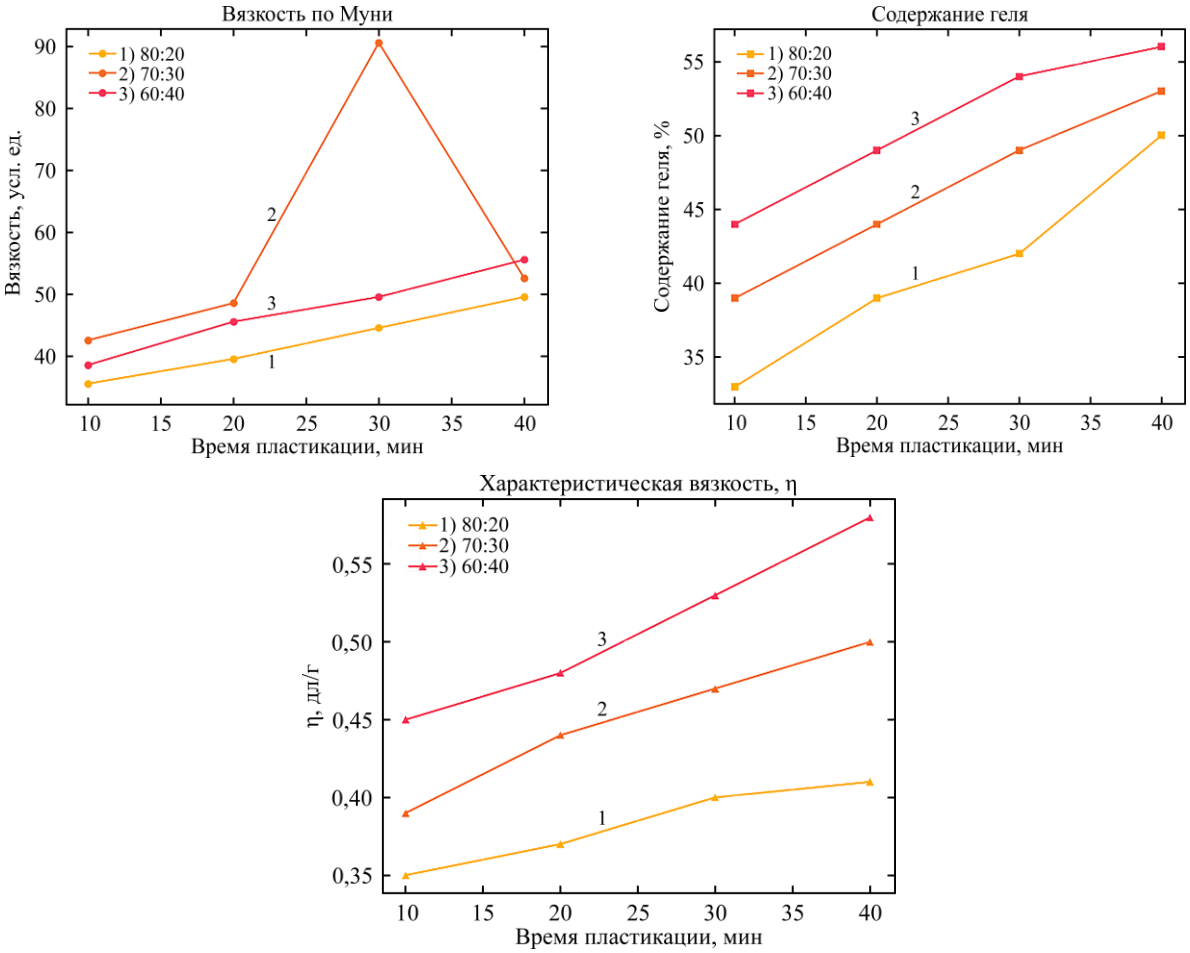
Графики демонстрируют динамику ключевых параметров**.**

На графиках представлены ключевые зависимости для бинарных смесей СКЭП–БНК:

1. Вязкость по Муни: для состава 70:30 наблюдается аномально высокое значение на 30-й минуте (возможно, пик сшивания и структурирования), тогда как смесь 60:40 демонстрирует стабильный рост.

2. Содержание геля: наиболее высокое гелеобразование происходит в смеси 60:40 – подтверждение максимальной скорости сшивания.

3. Характеристическая вязкость (η) также максимальна у состава 60:40, что говорит о росте молекулярной массы золь-фракции и формировании разветвленной структуры.



Ключевые зависимости для бинарных смесей СКЭП–БНК.

Наибольшее значение вязкости по Муни и содержания геля фиксируется у состава 60:40. При этом характеристическая вязкость возрастает с увеличением времени пластикации, что свидетельствует о росте молекулярной массы золь-фракций и степени разветвления. Композиции с меньшим содержанием БНК характеризуются более медленным нарастанием этих показателей, что объясняется низкой реакционной способностью СКЭП.

Термоокислительные процессы развиваются по радикальному механизму, включающему стадии инициации, разветвления и обрыва цепей. Реакции ROO• и ROOH участвуют в формировании сетки, особенно при наличии двойных связей в структуре БНК, что активирует реакции сшивания. В смесях с преобладанием СКЭП (80:20) эффективность сеткообразования ниже из-за насыщенности основной цепи, требующей введения внешних сшивающих агентов.

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что оптимальные технологические характеристики и степень сшивания достигаются при соотношении СКЭП:БНК=60:40. Это соотношение обеспечивает наиболее выраженный рост плотности и содержания геля, вязкости и эластичности без необходимости дополнительных сшивающих добавок.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты подтверждают высокую эффективность создания бинарных полимерных систем на основе СКЭП и БНК для достижения улучшенных эксплуатационных характеристик без применения дополнительных сшивающих агентов. Введенный в состав сополимера этилена с пропиленом бутадиен-нитрильный каучук выполняет функцию реакционно-активного модификатора, способного инициировать процессы сшивания и структурообразования за счёт наличия ненасыщенных связей. Это обеспечивает формирование трёхмерной пространственной сетки, существенно повышающей механическую прочность, эластичность и термостойкость материала.

Наиболее существенные структурные и физико-химические преобразования наблюдаются при соотношении СКЭП:БНК = 60:40. В этих условиях достигается оптимальный баланс между пластичностью и жёсткостью, возрастает вязкость золь-фракций, повышается степень сшивки и плотность геля. Подобная структура указывает на эффективное формиро-

вание сшитой сети, при которой макромолекулы участвуют в радикальных реакциях, инициируемых как внутренними (двойные связи БНК), так и внешними (температурное воздействие, кислород) факторами. Одновременно происходит активное вовлечение молекулярных фрагментов в цепные реакции термоокислительной модификации, что усиливает стабилизацию материала при термической нагрузке.

В сравнении с композициями с меньшим содержанием БНК системы с преобладанием реакционноспособного каучука демонстрируют более интенсивный рост характеристической вязкости и содержания геля, что указывает на повышенную степень молекулярной интеграции и образование плотной сетчатой структуры. При этом наблюдается устойчивое поведение параметров в процессе пластикации, что подтверждает технологическую надёжность полученных смесей.

Таким образом, можно заключить, что совмещение СКЭП с БНК в оптимальных пропорциях позволяет не только устранить недостатки каждого из компонентов, но и реализовать синергетический эффект, способствующий формированию устойчивых к термоокислительной деструкции пластичных и эластичных материалов. Это открывает широкие перспективы применения таких систем в производстве изделий, требующих высокой надёжности, устойчивости к агрессивным средам и стабильности в условиях переменных температур.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствуют конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liyanaarachchi, L.A.D.A. and Liyanage, N.M.V.K., The effectiveness of a watersoluble synthetic acrylic polymer in enhancing reinforcing action of silica in carboxylated acrylonitrile butadiene rubber latex, *Moratuwa Eng. Res. Conf. (MERCon)*, 2015, p. 240. https://doi.org/10.1109/MERCon.2015.7112352
2. Ramasinghe, R.L.P., Gannoruwa, G.K.B.M. and Liyanage, N.M.V.K., Use of surface modified silica in reinforcing carboxylated nitrile rubber latex, *Moratuwa Eng. Res. Conf. (MERCon)*, 2016, p. 361. https://doi.org/10.1109/MERCon.2016.7480168
3. Maansilla, M.A., Marzocca, A.J., Macchi, C. and Somoza, A., Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties, *Polym. Test*., 2017, vol. 63, p. 150. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.025
4. Ахмедов, Э.Н., Рзаева, С.В., Влияние структуры и состава эластомерных смесей на механические свойства вулканизатов СКЭП-БНК, *ЭОМ,* 2024, т. 60, № 6, с. 57. https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.6.57
5. Ahmedov, E.N. and Rzayeva, S.V., The influence of the structure and composition of elastomer mixtures on the mechanical properties of SKEP-BNK vulcanizates, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2025, vol. 61, no. 2, p. 261. https://doi.org/10.3103/S1068375525700152
6. Mamedov, S.M., Ahmedov, E.N. and Rzayeva, S.V., Modified ethylene propylene rubbers with unsaturated rubbers and low-molecular reactive compounds, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2024, vol. 60, no. 6, p. 883. https://doi.org/10.3103/S1068375524700492
7. Ahmedov, E., Mammadov, N. and Rzayeva, S., The mechanism of electric discharge effect on the modification process of linear low-density polyethylene, *Przeglad Elektrotechniczny*, 2023, vol. 99, no. 6, p. 208. https://doi.org/10.15199/48.2023.06.42
8. Рзаева, С.В., Исследование структурных и механических свойств модифицированных этиленпропиленовых каучуков в присутствии 4, 4'-дитиобис n-фенилмалеимида, *Вестник науки*, 2022, т. 5, № 7(52), с. 104.
9. Ahmedov, E., Safiyev, E., Rzayeva, S., Mammadov, N., et al., Obtaining a graft copolymer of polyethylene by electrodischarge synthesis, *Przeglad Elektrotechniczny*, 2023, vol. 99, no. 11, p. 100. http://pe.org.pl/articles/2023/11/17.pdf
10. Mammadov, Sh.M., Rzayeva, S.A., Garibov, A.A., Mehdiyeva, R.N., et al., Radiation-chemical structure of acrylo-nitrile butadiene rubber with copolymer vinyl chloride and vinyl acetate, *Amer. J. Polym. Sci.*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 76.

Summary

The paper studies the structural and physicochemical properties of binary polymer mixtures based on ethylene-propylene copolymer (EPDN) and nitrile-butadiene rubber (NBR) in order to improve their technological and thermal stability. A comprehensive analysis of the influence of composition and plasticization conditions on the processes of crosslinking, structure formation and thermal-oxidative destruction was carried out. It was experimentally established that an increase in the proportion of NBR promotes the development of a spatial network due to radical reactions activated by double bonds and polar groups. Optimal viscosity, elasticity and gel content are achieved with a ratio of EPDN: NBR = 60:40. The results are confirmed by both spectral and rheological analyses, as well as by calculating the degree of crosslinking using the Flory-Rehner equation. The work demonstrates the potential of targeted modification of EPDSN-containing compositions using reactive elastomers to create heat-resistant and durable polymeric materials.

Keywords: EPDN, polymer mixtures, crosslinking, thermal-oxidative destruction, gelation, structural modification, radical reactions, heat resistance