

СМЕСИ  
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СТРУКТУРУ  
И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРЭЛАСТОМЕРНЫХ  
КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Н. В. Шадринов<sup>а,\*</sup>, А. Р. Халдеева<sup>а</sup>, А. Л. Федоров<sup>а</sup>, М. Н. Кондаков<sup>а</sup>, М. Д. Соколова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук  
677007 Якутск, ул. Автодорожная, 20, Россия

\*e-mail: nshadrinov@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 01.09.2023 г.

Исследовано влияние вулканизирующей системы на комплекс свойств полимер-эластомерных композитных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Анализ реометрических и вулканизационных характеристик резиновых смесей показал значительное повышение плотности сшивки вулканизатов при использовании комбинированной серо-пероксидной системы вулканизации. При изучении упруго-прочностных и динамических механических свойств вулканизатов установлено, что использование серо-пероксидной системы вулканизации обеспечивает достижение наиболее высоких показателей, в том числе при низких температурах. Анализ упруго-гистерезисных свойств образцов до и после вулканизации, полученных в условиях динамического нагружения в широком диапазоне частот и деформации позволил описать особенности физико-химических взаимодействий в полимер-эластомерных материалах в зависимости от использованной вулканизационной системы. Методом растровой электронной микроскопии визуализированы особенности надмолекулярной структуры образцов вулканизатов, а методом ИК-спектроскопии получены результаты, свидетельствующие о протекании химического взаимодействия между макромолекулами бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена при пероксидной вулканизации.

DOI: 10.31857/S2308112023600096, EDN: DDBUZZ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в производстве резинотехнических изделий, устойчивых к углеводородам нефтяного происхождения (бензин, масла, смазки), наиболее широко применяются бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) с различным содержанием акрилонитрила. Для производства морозостойких маслобензостойких уплотнений используются БНК с низким содержанием акрилонитрила (17–23%). Однако с уменьшением содержания акрилонитрила снижаются маслобензостойкость, упруго-прочностные свойства и другие важные технические характеристики БНК. Кроме того, в условиях экстремально низких температур до –60°C, характерных для некоторых северных территорий [1], низкотемпературные свойства БНК зачастую бывают недостаточны.

Один из способов улучшения комплекса свойств БНК, в том числе морозостойкости, — его смешение с термопластичными полимерами. Основным препятствием для получения таких полимер-эластомерных материалов с высокими физи-

ко-механическими показателями является низкая адгезия между БНК и термопластом, обусловленная большой разностью в их полярности [2].

Важным фактором, влияющим на свойства полимер-эластомерных материалов, служит природа используемой вулканизирующей группы. Благодаря достаточно высокой реакционной способности вулканизация БНК может быть осуществлена различными системами [3]: серой в присутствии ускорителей серной вулканизации, органическими перекисями, тиурамом, алкилфенолформальдегидными смолами и хлорорганическими соединениями [4]. Учитывая, что пероксидный радикал способен реагировать с макромолекулами полимера как путем присоединения к двойной связи, так и путем отщепления аллильного водорода [5], вулканизацию полимер-эластомерного материала предпочтительнее проводить через пероксидную, либо комбинированную серо-пероксидную систему вулканизации [6]. В таком случае сшивка вулканизата может потенциально происходить через макромолекулы как

Таблица 1. Рецепттура резиновых смесей

Состав резиновых смесей (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)	БНКС-18АМН	GUR 4113	П 803	Оксид цинка	Стеариновая кислота	Альтакс	Сера	Дикумил пероксид
100 : 0 : 2 : 0	100.0	—	50.0	5.0	1.5	1.5	2.0	0
100 : 10 : 2 : 0	100.0	10.0	50.0	5.0	1.5	1.5	2.0	0
100 : 0 : 1 : 2	100.0	—	50.0	5.0	1.5	2.5	1.0	2.0
100 : 10 : 1 : 2	100.0	10.0	50.0	5.0	1.5	2.5	1.0	2.0
100 : 0 : 0 : 2	100.0	—	50.0	5.0	1.5	2.5	0	2.0
100 : 10 : 0 : 2	100.0	10.0	50.0	5.0	1.5	2.5	0	2.0

каучука, так и термопластичного полимера, что, безусловно, может отразиться на его свойствах.

В настоящей работе в качестве термопластичного полимера использован сверхвысокомолекулярный ПЭ, обладающий комплексом уникальных свойств [7]. Ранее в работах [8, 9] было показано, что несмотря на несовместимость БНК со сверхвысокомолекулярным ПЭ, используя различные технологические приемы, можно добиться улучшения многих технических характеристик вулканизатов. Однако оценка улучшения технологической совместимости полимерэластомерных материалов на основе БНК и сверхвысокомолекулярного ПЭ путем совокупного анализа их структуры, упруго-прочностных и динамических вязкоупругих свойств при использовании серной, пероксидной и комбинированной серо-пероксидной вулканизирующей системы, до сих пор не была проведена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В качестве БНК использовали морозостойкую марку БНКС-18АМН с содержанием акрилонитрила 17–23% и вязкостью по Муни 61–70 производства Открытого акционерного общества “Красноярский завод СК” (ТУ 38.30313-2006). В качестве сверхвысокомолекулярного ПЭ использовали промышленную марку GUR 4113 производства “Celanese” (КНР) со средневязкостной молекулярной массой  $3.9 \times 10^6$  [10], а вулканизирующей группы – дикумил пероксид (CAS 80-43-3), серу (ГОСТ 127.1-93), альтакс (CAS 120-78-5), оксид цинка (ГОСТ 202-84), стеариновую кислоту (ГОСТ 6484-96). Наполнителем служил технический углерод П803 (ГОСТ 7885-86).

### Изготовление образцов

Смешение резиновых смесей осуществляли в камере лабораторного смесителя “BRABENDER PL 2200-3” (Германия) при начальной заданной температуре 40°C и скорости вращения роторов

40 об/мин. Рецепттура резиновых смесей приведена в табл. 1. Концентрацию сверхвысокомолекулярного ПЭ в количестве 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука выбирали основываясь на результатах предыдущей работы [11]. Вулканизацию образцов для физико-механических исследований и анализа надмолекулярной структуры проводили в вакуумном гидравлическом прессе Y1000D (КНР) при температуре 160°C в течение 20 мин.

### Вулканизационные и вязкоупругие свойства

Вулканизационные характеристики резиновых смесей (ГОСТ Р 54547–2011) и их вязкоупругие свойства до и после вулканизации (ASTM D6204) изучали в режиме динамического нагружения (синусоидальных колебаний) на анализаторе перерабатываемости резин RPA–2000 производства “ALPHA TECHNOLOGIES” (США) [12]. Вязкоупругие свойства образцов исследовали в диапазоне амплитуды деформации от 0.7 до 280% при частоте 1 Гц, а также в диапазоне частот от 0.02 до 30 Гц при амплитуде деформации 14%.

### Динамический механический анализ

Динамический механический анализ образцов проводили на приборе DMA 242 производства “NETZSCH” (Германия) в режиме циклического одноосного растяжения–сжатия при частоте 1 Гц с постоянной скоростью повышения температуры 2 град/мин в диапазоне –100 ... +150°C.

### Структурные исследования

Спектроскопические исследования выполняли на ИК-спектрометре “NICOLET PROTEGE 460 ESP” производства “THERMO FISHER SCIENTIFIC” (США) в диапазоне 500–4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ . Полученные ИК-спектры обрабатывали в программе OMNIC.

Морфологические особенности образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа “JEOL JSM 7800F” (Япония) с ускоряющим

напряжением в 2 кВ. Сканирование образцов проводили на поверхностях сколов, полученных путем низкотемпературного разрушения после замораживания в среде жидкого азота.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование реологических и вулканизационных свойств*

Анализ вулканизационных свойств показывает (табл. 2), что использование пероксидной системы вулканизации приводит к росту значений крутящих моментов. Наиболее существенное повышение максимального крутящего момента  $S_{\text{макс}}$  наблюдается при использовании комбинированной серо-пероксидной системы вулканизации. Величина  $S_{\text{макс}}$  резиновой смеси с серо-пероксидной системой выше по сравнению с серной примерно на 40%. По сравнению с образцами серной системой вулканизации, величина  $S'_{\text{мин}}$ , характеризующая вязкость резиновой смеси [13], у образцов с серо-пероксидной и пероксидной выше примерно на 44 и 48% соответственно. Плотность сшивки вулканизатов, которая характеризуется разностью между максимальными и минимальными величинами крутящего момента ( $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$ ) [14], у образцов с пероксидной и особенно с серо-пероксидной системой вулканизации, также существенно выше. По сравнению с серной и пероксидной системой вулканизации плотность сшивки смесей с серо-пероксидной системой больше примерно на 36 и 23% соответственно.

Время начала подвулканизации  $T_5$  резиновых смесей с серо-пероксидной и пероксидной системой вулканизации значительно меньше по сравнению с серной. Величина  $T_5$  с серной системой составляет 5.73 мин, а с серо-пероксидной и пероксидной – 1.59 и 1.28 мин, т.е. меньше на 72 и 77%. Время достижения оптимума вулканизации  $T_{90}$  у смесей с серной и серо-пероксидной вулканизации примерно одинаковое и составляет около 20 мин. Температура  $T_{90}$  смеси с пероксидной системой в среднем на 3 мин больше по сравнению с остальными.

С введением сверхвысокомолекулярного ПЭ в резиновую смесь для всех образцов происходит незначительное снижение величины  $S_{\text{макс}}$  и повышение  $S'_{\text{мин}}$ . По сравнению с исходными образцами у наполненных образцов наблюдаемое снижение  $S_{\text{макс}}$  варьируется в пределах 0.9–1.2 дНм (5–9%), а повышение  $S'_{\text{мин}}$  – в пределах 0.02–0.14 дНм (1–4%). Степень сшивки вулканизатов уменьшается в пределах 1.04–1.78 дНм, что составляет 7–9%. Влияние сверхвысокомолекулярного ПЭ на значения  $T_5$  и  $T_{90}$  также минимальное. Величина  $T_5$  образцов уменьшается в пределах

**Таблица 2.** Вулканизационные характеристики резиновых смесей

Состав резиновых смесей	$S'_{\text{макс}}$	$S'_{\text{мин}}$	$S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$	$T_5$	$T_{90}$
	дНм			мин	
100 : 0 : 2 : 0	13.48	1.65	11.83	5.73	19.26
100 : 10 : 2 : 0	12.28	1.67	10.61	5.71	20.56
100 : 0 : 1 : 2	21.37	2.96	18.41	1.59	19.31
100 : 10 : 1 : 2	19.71	3.08	16.63	1.51	19.39
100 : 0 : 0 : 2	17.18	3.18	14.0	1.28	23.84
100 : 10 : 0 : 2	16.28	3.32	12.96	1.24	23.88

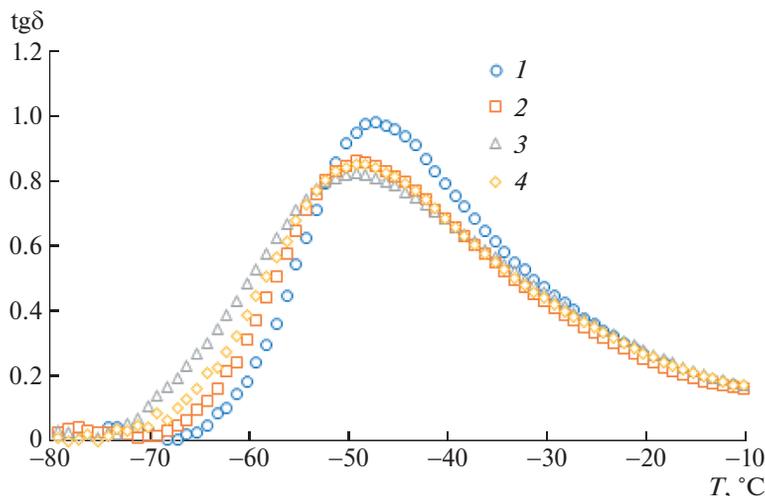
**Таблица 3.** Механические показатели вулканизатов

Состав резиновых смесей	$f_p$ , МПа	$f_{100}$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$K_m$
100 : 0 : 2 : 0	13.1	2.4	550	0.194
100 : 10 : 2 : 0	9.3	2.6	440	0.203
100 : 0 : 1 : 2	9.9	2.6	355	0.423
100 : 10 : 1 : 2	10.6	4.0	290	0.577
100 : 0 : 0 : 2	11.4	2.8	365	0.520
100 : 10 : 0 : 2	8.6	3.7	265	0.580

0.02–0.08 мин, а  $T_{90}$  увеличивается в пределах 0.04–1.3 мин. Следовательно, введение сверхвысокомолекулярного ПЭ в резиновую смесь имеет незначительное влияние на ее технологичность.

### *Исследование механических свойств вулканизатов*

Использование пероксидной системы вулканизации приводит к повышению условного напряжения при удлинении 100% ( $f_{100}$ ), но при этом снижаются прочность на растяжение  $f_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$ , т.е. вулканизаты получаются более жесткими и менее эластичными (табл. 3). С введением сверхвысокомолекулярного ПЭ наиболее кардинальные изменения происходят у образцов с серо-пероксидной системой вулканизации. Так, величина  $f_p$  для всех образцов снижается, а для образцов серо-пероксидной системы – повышается. Кроме того, у образцов с серо-пероксидной системой наблюдается наибольшее повышение  $f_{100}$  и при этом наименьшее снижение  $\epsilon_p$ . Приведенные факты свидетельствуют об увеличении взаимодействия между сверхвысокомолекулярным ПЭ и эластомерной матрицей в случае использования серо-пероксидной системы вулканизации.



**Рис. 1.** Изменение  $\text{tg}\delta$  образцов вулканизатов БНК–сверхвысокомолекулярный ПЭ–сера–дикумил пероксид в диапазоне температур  $-80$  до  $-10^\circ\text{C}$ . Соотношение БНК : сверхвысокомолекулярный ПЭ : сера : дикумил пероксид равно  $100 : 0 : 2 : 0$  (1),  $100 : 10 : 2 : 0$  (2),  $100 : 10 : 1 : 2$  (3) и  $100 : 10 : 0 : 2$  (4);  $T_c = -46$  (1) и  $-49^\circ\text{C}$  (2–4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

#### *Исследование низкотемпературных свойств*

Измерение коэффициента морозостойкости  $K_m$  при растяжении при  $-35^\circ\text{C}$  показывает, что использование пероксидной системы также положительно отражается на морозостойкости образцов, что во многом связано с повышением плотности сшивки вулканизатов [15]. У образцов с пероксидной системой вулканизации величина  $K_m$  в 2.6 раза больше по сравнению с образцами серной вулканизации. Присутствие сверхвысокомолекулярного ПЭ также способствует повышению  $K_m$ , особенно в случае использования опять же серо-пероксидной системы вулканизации.

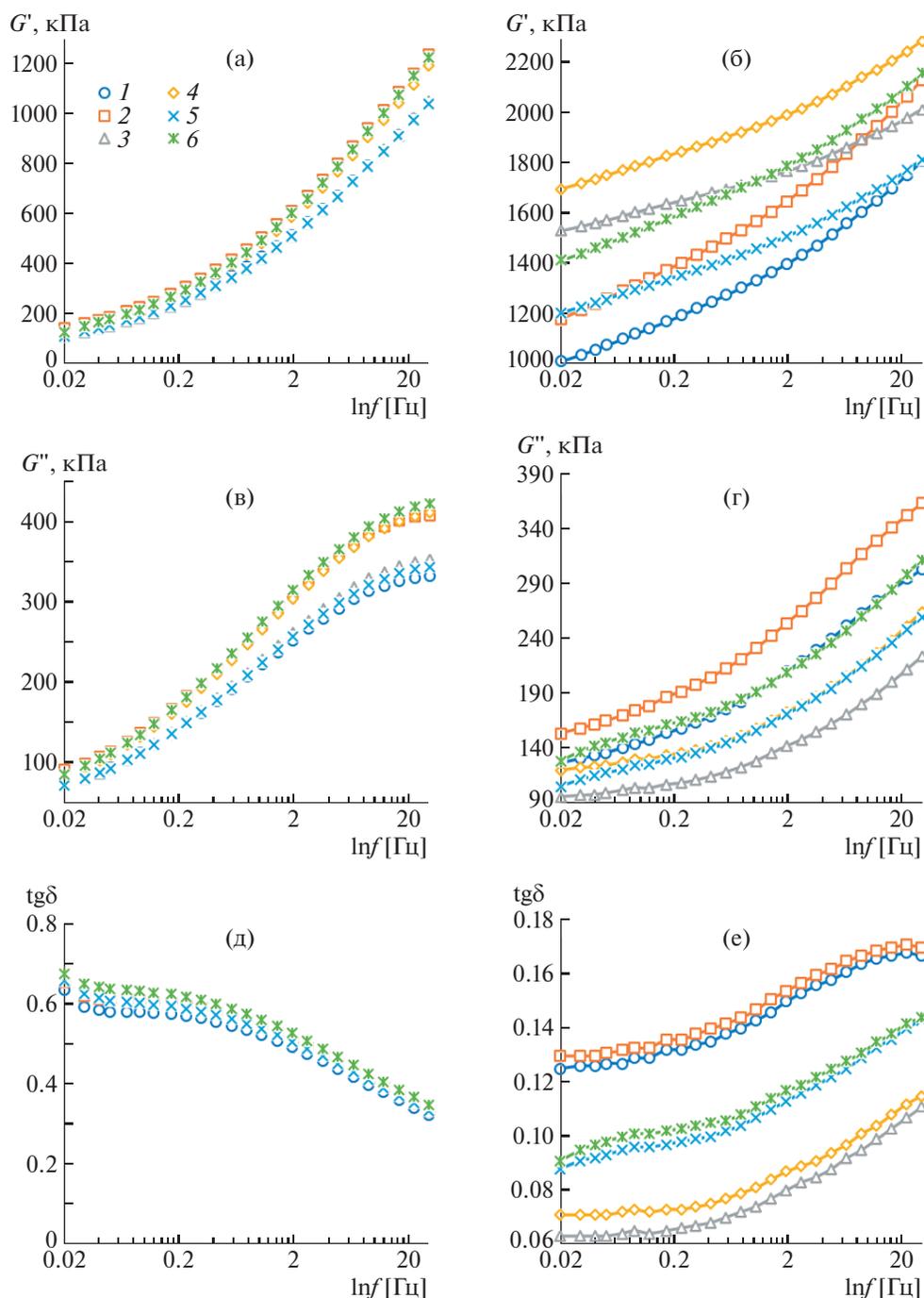
Зависимость изменения тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  вулканизатов в диапазоне  $-80 \dots -10^\circ\text{C}$ , где для всех образцов наблюдаются его пиковые значения, которые соответствуют их температуре стеклования [16], приведена на рис. 1. Температура стеклования  $T_c$  образцов со сверхвысокомолекулярным ПЭ на  $3^\circ\text{C}$  ниже по сравнению с ненаполненными образцами. Вместе с тем динамический механический анализ показал, что  $T_c$  образцов не меняется в зависимости от использованной системы вулканизации, и пиковые значения всех образцов со сверхвысокомолекулярным ПЭ наблюдаются в районе  $-49^\circ\text{C}$ .

#### *Исследование динамических вязкоупругих свойств*

На рис. 2а–2в представлены зависимости модуля накопления  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  образцов полимер-эластомерных материалов БНК–сверхвысокомолекулярный ПЭ–сера–дикумил пероксид до (резиновые смеси) и после вулканизации как функ-

ции частоты нагружения в диапазоне  $0.02\text{--}30$  Гц при постоянной амплитуде деформации  $0.5\%$  и температуре  $60^\circ\text{C}$ .

Значение  $G'$  всех образцов до и после вулканизации с увеличением частоты нагружения возрастают (рис. 2а, 2б). Это связано с тем, что макромолекулы полимера не успевают релаксировать при высоких частотах [17]. Существенной разницы в значениях  $G'$  резиновых смесей не наблюдается. Характер кривых зависимости  $G'$  от частоты схожий, и они находятся примерно на одинаковом уровне, особенно в области низких частот. Значения  $G'$  вулканизатов (рис. 2б) расположены выше по сравнению с резиновыми смесями (рис. 2а), что объясняется протеканием процесса сшивки, в результате которого материал приобретает эластичность. Видно, что в зависимости от используемой вулканизационной системы и от содержания сверхвысокомолекулярного ПЭ значения  $G'$  вулканизатов меняется. Значения  $G'$  образцов пероксидной и комбинированной серо-пероксидной системы вулканизации выше по сравнению с серной по всему диапазону частот, что свидетельствует об образовании более плотной сшивки. У образцов с серо-пероксидной системой вулканизации значения  $G'$  самые высокие. Сравнивая величины  $G'$  исходных и наполненных сверхвысокомолекулярным ПЭ вулканизатов, можно обнаружить, что для всех систем с введением сверхвысокомолекулярного ПЭ значения  $G'$  повышаются. При этом в области высоких частот более  $\sim 1$  Гц разница между значениями  $G'$  исходных и наполненных вулканизатов увеличивается, а разница между наполненными вулканизатами в зависимости от использованной системы вулканизации нивелируется. Это объясняется тем, что



**Рис. 2.** Изменение  $G'$ ,  $G''$  и  $\text{tg}\delta$  резиновых смесей (а, в, д) и вулканизатов БНК–сверхвысокомолекулярный ПЭ–сера–дикумил пероксид (б, г, е) в диапазоне частот  $f$  от 0.02 до 30 Гц. Соотношение БНК : сверхвысокомолекулярный ПЭ : сера : дикумил пероксид равно 100 : 0 : 2 : 0 (1), 100 : 10 : 2 : 0 (2), 100 : 0 : 1 : 2 (3), 100 : 10 : 1 : 2 (4), 100 : 0 : 0 : 2 (5) и 100 : 10 : 0 : 2 (6).

динамические свойства материалов при низких частотах сильно зависят от формирования физической сетки, образуемой в том числе за счет вторичных включений, тогда как на высоких частотах преобладает зависимость от химической сетки, образуемой самой матрицей [18].

Значение  $G''$  у образцов до и после вулканизации также возрастает с увеличением частоты нагружения (рис. 2в, 2г). В зависимости от использования вулканизирующей системы различия в значениях  $G''$  резиновых смесей не наблюдается. Резиновые смеси, наполненные сверхвысокомо-

лекулярным ПЭ, демонстрируют более высокие значения  $G''$  по сравнению с исходной смесью, особенно в области более высоких частот — от 1 Гц и выше. Учитывая, что значение  $G''$  в основном связано с потерями, которые обусловлены диссипацией энергии, можно предположить, что сверхвысокомолекулярный ПЭ увеличивает диссипативные потери в резиновой смеси за счет препятствия релаксации макромолекул каучука и косвенно свидетельствует о его смачиваемости эластомерной матрицей. Значения  $G''$  вулканизатов отличаются в зависимости от использованной системы вулканизации и содержания сверхвысокомолекулярного ПЭ. Кривые зависимости  $G''$  от частоты образцов серной системы вулканизации расположены выше остальных, а ниже всех расположены образцы с серо-пероксидной системой. При этом наполненные образцы расположены несколько выше исходных, что указывает на увеличение диссипативных потерь в присутствии сверхвысокомолекулярного ПЭ. Наименьшая разница между исходными и наполненными образцами наблюдается в случае использования серо-пероксидной системы.

У резиновых смесей в зависимости от использованной системы вулканизации и наполнения разницы в значениях  $\tan\delta$  нет (рис. 2д). С увеличением частоты нагружения для всех резиновых смесей значения уменьшаются. У вулканизатов вне зависимости от использованной вулканизирующей системы, наоборот, величина  $\tan\delta$  возрастает (рис. 2е). В зависимости от использованной вулканизационной системы видно четкое отличие в значениях  $\tan\delta$ . По всему диапазону частот самые высокие значения  $\tan\delta$ , который является комплексной характеристикой, наиболее полно определяющей гистерезисные потери в объеме резины [19], наблюдаются у образцов с серной системой вулканизации. Самые низкие значения зафиксированы опять же у образцов с серо-пероксидной системой вулканизации. Образцы с пероксидной системой занимают промежуточное значение. Высокие значения  $\tan\delta$  вулканизатов серной системы по сравнению с серо-пероксидной и пероксидной связаны с химическим строением ее пространственной сетки. Более длинные и подвижные связи S—S и S—C, образуемые при серной вулканизации, имеют более высокие диссипативные потери. Присутствие сверхвысокомолекулярного ПЭ приводит к незначительному повышению значений  $G''$  по всему диапазону частот вне зависимости от использованной системы вулканизации.

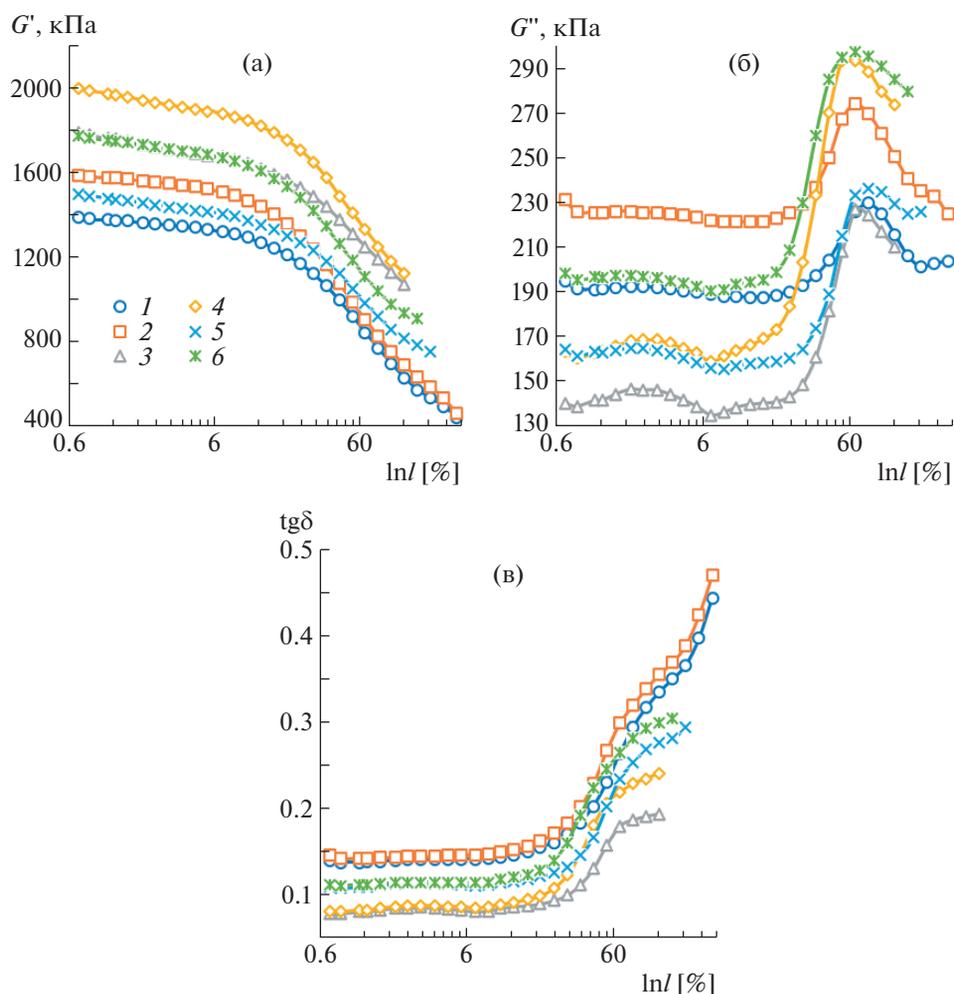
На рис. 3 представлены зависимости  $G'$ ,  $G''$  и  $\tan\delta$  вулканизатов полимерэластомерных материалов БНК—сверхвысокомолекулярный ПЭ—серадикумил пероксид как функции амплитуды деформации нагружения в диапазоне от 0.7 до 280% при частоте 1 Гц и температуре 60°C. Видно, что

при высоких амплитудах деформации, прибор не зафиксировал величину показателей вязкоупругих свойств образцов пероксидной (свыше ~180%) и серо-пероксидной вулканизации (более ~150%). Вероятно, это связано с проскальзыванием образцов внутри биконической испытательной ячейки с рифлеными дисками (полуформ) вследствие их высокой упругости. Такие проскальзывания принимаются прибором за ошибку измерения и значения не фиксируются. Причина остановки прибора вследствие разрушения вулканизатов исключается, так как осмотр образцов после испытания не выявил наличие трещин и разрывов.

Значение  $G'$  с увеличением амплитуды деформации снижается для всех образцов независимо от использованной вулканизационной системы (рис. 3а). Расположение кривых зависимости  $G'$  от амплитуды деформации аналогично с кривыми по частоте. Наиболее высокие значения  $G'$  — у вулканизатов с серо-пероксидной системой вулканизации, наименьшие — у серной, а пероксидные занимают промежуточные значения. В области амплитуды деформации до ~10% наблюдается линейное плато, затем при дальнейшем увеличении деформации кривая резко идет вниз, т.е. значения  $G'$  вулканизатов в области низкой и высокой деформации имеют четкое отличие. Для наполненных резин такое поведение связывают с проявлением эффекта Пейна [20], которое может быть обусловлено, во-первых, разрушением пространственной сетки, образованной взаимодействием наполнитель—наполнитель [21, 22], во-вторых, разрывом связей наполнитель—матрица [23, 24]. В области амплитуды деформации до ~10% разница в значениях  $G'$  между исходными и наполненными вулканизатами более существенна, что, видимо, связано с гетерогенностью полимерной смеси. Далее с увеличением амплитуды деформации разница постепенно нивелируется.

Значения  $G''$  всех вулканизатов демонстрируют линейное плато в диапазоне деформации до 20–30%. С дальнейшим увеличением деформации у всех образцов происходит резкое повышение  $G''$  с пиковыми значениями амплитуды деформации в районе 60–80%. В литературе подобные пиковые значения связывают с разрушением ковалентной связи в исследуемом материале [25]. Наиболее ярко выраженные и высокие пики имеют образцы серо-пероксидной и пероксидной вулканизации, содержащие сверхвысокомолекулярный ПЭ, что также косвенно свидетельствует о повышении прочности связи между сверхвысокомолекулярным ПЭ и эластомерной матрицей.

В зависимости от использованной системы вулканизации и содержания сверхвысокомолекулярного ПЭ значения  $\tan\delta$  также меняются. Для всех образцов в области амплитуды деформации



**Рис. 3.** Изменение  $G'$  (а),  $G''$  (б) и  $\text{tg}\delta$  (в) вулканизатов БНК—сверхвысокомолекулярный ПЭ—серы—дикумил пероксид в диапазоне амплитуды деформации  $I$  от 0.7 до 280%. Соотношение БНК : сверхвысокомолекулярный ПЭ : серы : дикумил пероксид равно 100 : 0 : 2 : 0 (1), 100 : 10 : 2 : 0 (2), 100 : 0 : 1 : 2 (3), 100 : 10 : 1 : 2 (4), 100 : 0 : 0 : 2 (5) и 100 : 10 : 0 : 2 (6).

до 30–50% наблюдается линейное плато, затем при дальнейшем увеличении деформации кривая резко идет вверх, что опять же во многом связано с разрушением ковалентных связей. В области линейного плато расположение кривых аналогичное с предыдущими результатами, т.е. минимальные значения имеют образцы серо-пероксидной вулканизации, максимальные — серной, а пероксидные занимают промежуточные значения. Влияние сверхвысокомолекулярного ПЭ на  $\text{tg}\delta$ , в частности, на его увеличение, проявляется в области амплитуды деформации свыше 30–50%. Наиболее существенное повышение и соответственно большая разница между исходным и наполненным образцом наблюдается у вулканизата с серо-пероксидной системой.

#### Исследование морфологических особенностей

Исследование низкотемпературных сколов образцов полимерэластомерных материалов ме-

тодом РЭМ показало, что характер взаимодействия сверхвысокомолекулярного ПЭ с эластомерной матрицей меняется в зависимости от использованной системы вулканизации. У образцов серной системы прослеживается резкая граница между сверхвысокомолекулярным ПЭ и эластомерной матрицей с разрывами (рис. 4а, 4б), которые, видимо, образуются в процессе их низкотемпературного раскалывания. Наличие таких разрывов свидетельствует о слабом межфазном взаимодействии между сверхвысокомолекулярным ПЭ и матрицей. У образцов серо-пероксидной (рис. 4в, 4г) и пероксидной (рис. 4д, 4е) систем вулканизации подобных разрывов не наблюдается, и переходы со сверхвысокомолекулярным ПЭ в эластомерную матрицу более плавные.

#### Исследование структуры

ИК-спектры всех исследованных образцов до и после вулканизации — схожие. Как и следовало

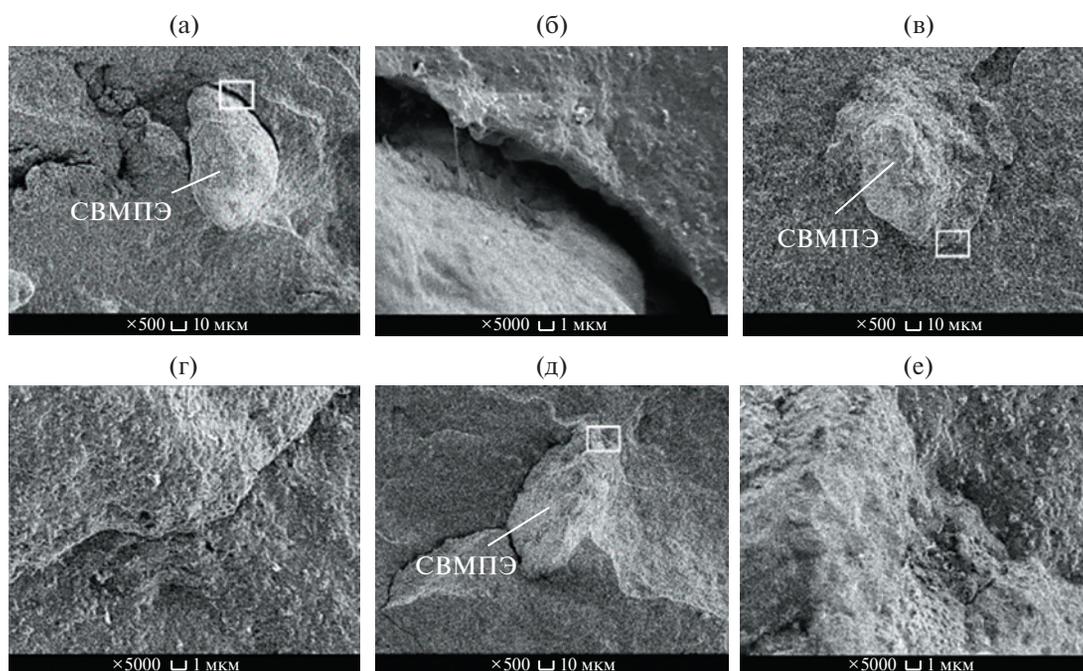


Рис. 4. РЭМ-снимки вулканизатов с разной системой вулканизации: а, б – серная, в, г – серо-пероксидная, д, е – пероксидная. СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный ПЭ.

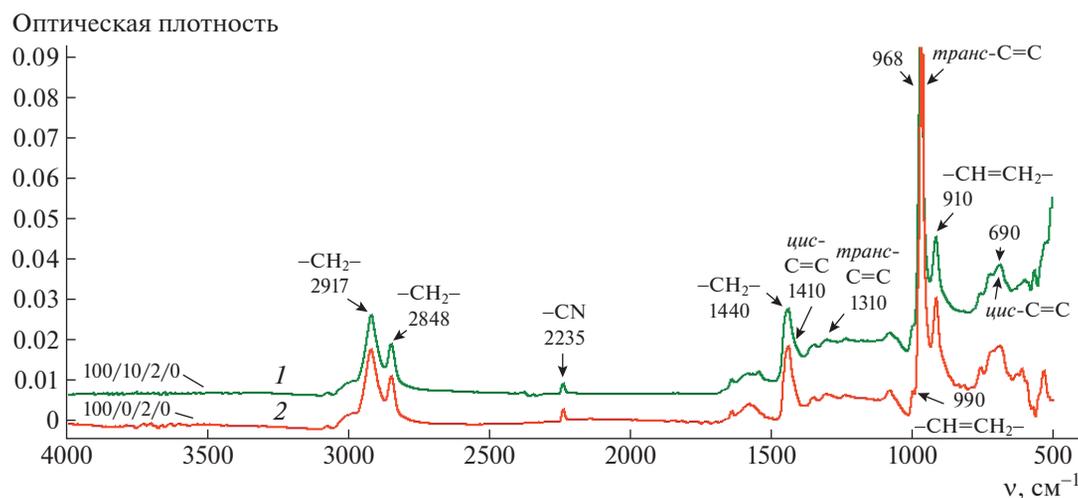


Рис. 5. ИК-спектры вулканизатов с серной системой вулканизации. Соотношение БНК : сверхвысокомолекулярный ПЭ : сера : дикумил пероксид равно 100 : 10 : 2 : 0 (1) и 100 : 0 : 2 : 0 (2).

ожидать, с введением сверхвысокомолекулярного ПЭ новые пики на ИК-спектрах не появляются. Для наглядности, на рис. 5 приведены ИК-спектры исходного (100 : 0 : 2 : 0) и наполненного сверхвысокомолекулярным ПЭ (100 : 10 : 2 : 0) вулканизатов с серной системой вулканизации. Каждый ИК-спектр содержит пики при 690 и 1410  $\text{см}^{-1}$  (в виде плеча), соответствующие колебаниям С–Н в *цис*-двойной связи; пики при 910 и 990  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие внеплоскостным де-

формационным колебаниям связи С–Н в винильной группе; пики при 968 и 1310  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям С–Н в *транс*-двойной связи; пик при 1440  $\text{см}^{-1}$ , отвечающий деформационным колебаниям метиленовых групп по типу так называемых ножничных колебаний; пик при 2235  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям нитрильной группы; пики при 2917 и 2848  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к асиммет-

**Таблица 4.** Индексы пиков на ИК-спектрах образцов до и после вулканизации

Состав резиновых смесей	Смесь	Вулканизат	$\Delta$	Смесь	Вулканизат	$\Delta$	Смесь	Вулканизат	$\Delta$
	<i>транс-</i>			<i>цис-</i>			винил		
100 : 0 : 2 : 0	27.560	28.839	+1.279	2.820	3.125	+0.305	5.320	4.875	-0.445
100 : 10 : 2 : 0	28.986	30.069	+1.083	2.536	2.795	+0.259	6.696	6.278	-0.418
100 : 0 : 1 : 2	28.083	29.750	+1.667	4.104	3.519	-0.585	5.583	5.038	-0.545
100 : 10 : 1 : 2	28.159	30.276	+2.117	3.971	3.552	-0.419	8.664	8.310	-0.354
100 : 0 : 0 : 2	27.479	29.750	+2.271	4.083	3.404	-0.679	5.417	5.058	-0.359
100 : 10 : 0 : 2	29.323	31.620	+2.297	4.135	3.521	-0.521	8.647	8.592	-0.055

Примечание.  $\Delta$  – увеличение (+) или уменьшение (-) количества связей после вулканизации.

ричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп.

Однако в зависимости от использованной вулканизационной системы наблюдаются небольшие изменения в интенсивностях пиков оптических плотностей, по которым можно оценить соотношение функциональных групп. Для количественного сравнения абсолютных значений интенсивностей пиков использован метод внутреннего стандарта [26], суть которого заключается в приведении к общему знаменателю значений интенсивностей тех или иных пиков в пределах одного спектра с вычислением так называемого индекса определенной функциональной группы. В ИК-спектрах БНК в качестве общего знаменателя лучше всего использовать интенсивность пика нитрильной группы при  $2235\text{ см}^{-1}$ , так как ее содержание не должно меняться в процессе вулканизации.

В табл. 4 приведены индексы пиков при 968 (*транс-*), 690 (*цис-*) и 910  $\text{см}^{-1}$  (винил), рассчитанные для всех исследованных образцов до и после вулканизации. Данные пики выбраны из тех соображений, что именно по их количественному изменению можно попытаться оценить химическое взаимодействие, происходящее при вулканизации.

По изменению количества выбранных связей после вулканизации видно, что в процессе серной вулканизации происходит увеличение количества *транс*-двойных и *цис*-двойных (в меньшей степени) связей, а количество винильных групп уменьшается. Из этого следует, что вулканизация преимущественно идет по ответвлениям винильных групп, а не по *цис*- и *транс*-двойным связям, находящимся в основной цепи. Но при этом необходимо учитывать, что сшивка может идти и по альфа-положению основной цепи [27]. В присутствии сверхвысокомолекулярного ПЭ разница между *цис*- и *транс*-двойными связями до и после вулканизации немного уменьшается.

В случае серо-пероксидной и пероксидной вулканизации также наблюдается увеличение ко-

личества *транс*-двойных связей и снижение винильных групп, но в отличие от серной системы вулканизации количество *цис*-двойных связей заметно уменьшается. По всей видимости, это связано с *цис-транс*-изомеризацией в молекуле БНК под действием высокой температуры и свободных радикалов, образованных в результате распада дикумил пероксида [28]. Причем в присутствии сверхвысокомолекулярного ПЭ разница между количеством *транс*-двойных связей до и после вулканизации увеличивается, что может быть объяснено “эффектом соседа” [29], т.е. влиянием макромолекул сверхвысокомолекулярного ПЭ, вступивших во взаимодействие с макромолекулой БНК в альфа-положении от двойной связи, что характерно для пероксидной вулканизации [30], на процесс *цис-транс*-изомеризации. Это может быть косвенным свидетельством того, что в случае использования серной и серо-пероксидной системы вулканизации происходит одновременная сшивка макромолекул каучука и сверхвысокомолекулярного ПЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты совокупного анализа структуры, упруго-прочностных и динамических вязкоупругих свойств полимер-эластомерных материалов на основе БНКС-18АМН и сверхвысокомолекулярного ПЭ показали, что использование комбинированной серо-пероксидной вулканизирующей системы позволяет получать вулканизаты с высокой морозостойкостью, маслостойкостью и комплексом физико-механических свойств. Достижение высокого комплекса свойств при использовании комбинированной серо-пероксидной вулканизирующей системы во многом объясняется особенностью пространственной структуры, образуемой при вулканизации, а также взаимодействием между каучуком и сверхвысокомолекулярным ПЭ, происходящим в том числе на химическом уровне.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук” (грант № 13.ЦКП.21.0016).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М., Василевич Н.И. // Лаборатория и производство. 2020. № 1 (11). С. 98.
2. Paul D., Bucknell K. // Polymer Blends. New York: Wiley, 2000.
3. Захаров Н.Д., Кострыкина Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 1. С. 107.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Эксим, 2000.
5. Dluzneski P.R. // Rubber Chem. Technol. 2001. V. 74. № 3. P. 451.
6. Valentin J.L., Rodriguez A., Marcos-Fernandez, Livier Gonzales // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 96. P. 1.
7. Kurtz S.M. // UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices. New York: William Andrew, 2015.
8. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 1.
9. Шадрин Н.В., Гоголев В.Д., Исакова Т.А. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Техника и технологии. 2021. Т. 14. № 4. С. 424
10. Ketan Patel, Samir H. Chikkali, Swaminathan Sivaram // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 109. P. 101290.
11. Shadrinov N.V., Borisova A.A. // Inorgan. Mater. Appl. Res. 2021. № 12. P. 1112.
12. Leblanc J.L., Mongruel A. // Prog. Rubber Plast. Technol. 2001. V. 3. № 17. P. 162.
13. Yahaya L.E., Adebawale K.O., Olu-Owolabi B.I. // Am. Chem. Sci. J. 2014. V. 4. № 4. P. 472.
14. Lopez-Manchado M.A., Arroyo M.A., Herrero M.B., Biagiotti J. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 1. P. 1.
15. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973.
16. Manoj Sehrawat, Mamta Rani, Sony Bharadwaj, Sushant Sharma, Gaurav Chauhan, Sanjay Dhakate, Bhanu Pratap Singh // MAPAN. 2022. № 37. С. 517.
17. Barick A.K., Tripathy D.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. № 2. P. 639.
18. Babu R.R., Singha N.K., Naskar K. // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 50. № 3. P. 455.
19. Муромцев Д.Н., Пичхидзе С.Я. // Вестн. Саратовского гос. техн. ун-та. 2012. Т. 68. № 1. С. 158.
20. Payne A.R., Whittaker R.E. // Rubber Chem. Technol. 1971. V. 44. № 2. P. 440.
21. Robertson C.G., Roland C.M. // Rubber Chem. Technol. 2008. V. 81. № 3. P. 506.
22. Bohm G.A., Tomaszewski W., Cole W., Hogan T. // Polymer. 2010. V. 51. № 9. P. 2057.
23. Maier P.G., Goritz D. // Kautschuk Gummi Kunststoffe. 1996. V. 49. № 1. P. 18.
24. Chazeau L., Brown J.D., Yanyo L.C., Sternstein S.S. // Polym. Compos. 2000. V. 21. № 2. P. 202.
25. Ge X., Zhang Z., Yu H., Zhang B., Cho U.R. // Appl. Clay Sci. 2018. № 157. P. 274.
26. Bellamy M. // J. Chem. Educ. 2010. № 87. P. 1399.
27. Passador F.R., Rodolfo A., Pessan L.A. // J. Macromol. Sci. B. 2009. V. 48. № 2. P. 282.
28. Liu Xifei, Zhou Tao, Liu Yongcheng, Zhang Aiming, Yuan Canyao, Zhang Weidong // RSC Adv. 2015. № 5.
29. Карасёва С.Я., Саркисова В.С., Дружинина Ю.А. // Химические реакции полимеров. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2012.
30. Kruzalak J., Sykora R., Hudec I. // J. Polym. Eng. 2014. № 34.