

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук»»
обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Халдеева Анна Романовна

**РАЗРАБОТКА МОРОЗОСТОЙКИХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ РЕЗИН НА
ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНОВОГО КАУЧУКА ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В
ЭКСТРЕМАЛЬНО ХОЛОДНОМ КЛИМАТЕ**

2.6.17. Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Давыдова Мария Ларионовна

Якутск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Анализ современного состояния науки в области создания морозостойких эластомерных материалов уплотнительного назначения	14
1.2 Материаловедческий аспект разработки морозостойких резин уплотнительного назначения	17
1.2.1 Морозостойкие каучуки и резины на их основе	18
1.2.2 Роль ингредиентов в разработке морозостойких резин	25
1.2.2.1 Роль вулканизирующей системы.....	25
1.2.2.2 Роль пластификаторов.....	28
1.2.2.3 Роль стабилизаторов	32
1.3 Анализ российского рынка ингредиентов для резиновых смесей.....	42
1.4 Агрессивные факторы арктического климата и их воздействие на эксплуатационные характеристики резинотехнических изделий	46
1.5 Выводы по главе 1	49
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1 Объекты исследования.....	51
2.2 Характеристики рабочих сред	56
2.3 Методы исследования	57
2.3.1 Методика определения вулканизационных характеристик резиновых смесей	57
2.3.2 Методика определения вязкоупругих характеристик резиновых смесей	58
2.3.3 Методика определения плотности цепей вулканизационной сетки.....	58
2.3.4 Методика определения упругопрочностных свойств при растяжении	60
2.3.5 Методика определения стойкости резин к агрессивным средам.....	61
2.3.6 Методика определения объемного износа при абразивном истирании	61
2.3.7 Методы исследования низкотемпературных характеристик	62
2.3.8 Методика предварительного набухания каучука в пластификаторе	63

2.3.9 Методика испытаний на стойкость к старению.....	64
2.3.10 Методика определения твердости по Шору А.....	65
2.3.11 Методы структурных исследований	66
2.3.12 Статистическая обработка экспериментальных данных.....	67
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН УПЛОТНИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ HYDRIN T6000	68
3.1 Влияние состава вулканизирующей группы на свойства резин на основе Hydrin T6000.....	68
3.2 Подбор пластификаторов для обеспечения морозостойкости вулканизатов на основе Hydrin T6000	83
3.3 Влияние технического углерода на свойства резин на основе Hydrin T6000...	93
3.4 Выводы по главе 3	101
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ РЕЗИН ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕМАЛЬНО ХОЛОДНОГО КЛИМАТА РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)	103
4.1 Климатические условия г. Якутска в период экспонирования.....	105
4.2 Изменение свойств резин после натурной экспозиции на открытой атмосферной площадке.....	107
4.3 Изменение свойств резин при воздействии агрессивных сред.....	113
4.4 Выводы по главе 4.....	119
ГЛАВА 5. ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ РЕЗИН НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)	120
5.1 Внедрение разработок в АО «НК Туймаада-нефть»	121
5.2 Внедрение разработок в АО «Саханефтегазсбыт»	124
5.3 Внедрение разработок в ООО «Сервис-Кранспецавтоматика»	129
5.4 Внедрение разработок в ООО ТЗК «АэропортГСМсервис».....	133
5.5 Внедрение разработок в АО «Аэропорт Якутск».....	137

5.6 Выводы по главе 5	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	145
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	148
Приложение А. Акт о внедрении разработок в ОАО НК «Туймаада-нефть»	173
Приложение Б. Акт о внедрении разработок в ОАО «Саханефтегазсбыт»	174
Приложение В. Акт о внедрении разработок в ОАО «Саханефтегазсбыт».....	175
Приложение Г. Акт о внедрении разработок в ООО «Сервис-Кранспецавтоматика»	176
Приложение Д. Акт о внедрении разработок в ООО «ТЗК «АэропортГСМсервис»	177
Приложение Е. Акт о внедрении разработок в АО «Аэропорт Якутск»	178

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Промышленное освоение Арктической зоны Российской Федерации является стратегическим приоритетом государственной политики согласно Стратегии развития Арктической зоны и обеспечения национальной безопасности до 2035 г. (Указ Президента РФ № 645 от 26.10.2020), что предопределяет необходимость создания надежной техники и оборудования для эксплуатации в экстремальных климатических условиях. Согласно данным [1–3], до 30 % отказов машин и механизмов в условиях Крайнего Севера связаны именно с разрушением или частичной потерей работоспособности резиновых уплотнительных элементов, что приводит к вынужденным простоям и значительным экономическим убыткам. Эти отказы происходят под комплексным воздействием низких температур в зимнее время (до минус 65 °С), УФ-излучения, резких температурных колебаний в осенне-зимний и весенний периоды, агрессивных углеводородных сред и других факторов, при которых в резинах замедляются релаксационные процессы, снижается эластичность, повышается жесткость, активизируются окислительные процессы, что приводит к потере герметизирующей способности и преждевременному разрушению изделий [4, 5]. Приоритетным направлением научных исследований остается разработка эластомерных материалов, сочетающих высокую морозостойкость с масло-, бензо- и износостойкостью. Достижение такого баланса свойств требует обоснованного подбора всех компонентов резиновой смеси, при этом требуемый уровень морозостойкости резинотехнических изделий (РТИ) достигается прежде всего за счет использования каучуков с низкой температурой стеклования. В Российской Федерации производство масло- и бензостойких каучуков ограничивается бутадиен-нитрильными каучуками с содержанием акрилонитрила 17–18 % (СКН-18, БНКС-18). Тем не менее, как показывает практика, низкотемпературные свойства резин на их основе не всегда достаточны для надежной работы в экстремально холодном климате РФ [6–8]. Кроме того, данная марка каучука обладает ограниченной маслобензостойкостью, вследствие чего при контакте с

агрессивными средами изделия на его основе теряют эксплуатационные свойства из-за интенсивных диффузионных процессов вымывания пластификаторов, которые вводятся в состав для повышения морозостойкости [6].

В связи с этим актуальным направлением является поиск альтернативных эластомерных матриц, среди которых особый интерес представляют эпихлоргидриновые каучуки (ЭХГК), в частности марка Hydrin T6000 (Zeon Chemical L.P.) с температурой стеклования минус 60 °С, сочетающие высокую масло-, бензо-, озono- и теплостойкость с высокой морозостойкостью [9–11]. Недостаточно разностороннее, детальное и ограниченное количество исследований по апробации данного каучука в морозостойких уплотнительных резинах, несмотря на его очевидный потенциал для арктических РТИ, определяет актуальность настоящего исследования.

Степень разработанности темы исследования. Теоретические и экспериментальные аспекты создания морозостойких резин и изделий на их основе систематизированы в трудах С.К. Курлянда, М.Ф. Бухиной, М.А. Ваниева, А.М. Чайкуна, Я.А. Вахрушевой, Н.Ф. Ушмарина и их коллег. Значительный вклад в развитие арктического материаловедения внесли ученые якутской научной школы: С.Н. Попов, М.Д. Соколова, Н.Н. Петрова, Н.В. Шадрин, М.Л. Давыдова, А.Ф. Федорова, В.В. Портнягина и их коллеги. В их работах заложены фундаментальные основы процессов стеклования и кристаллизации эластомеров, научные принципы разработки морозостойких материалов и методология их испытаний.

Зарубежные данные по апробации резин на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 ограничиваются техническими разработками и рекомендациями производителя, научные исследования ведутся с другими видами ЭХГК, не обладающими высокой морозостойкостью. В России активно ведутся научные исследования именно этой морозостойкой марки каучука. Так, авторами А.В. Румянцевой, С.К. Курляндом, Г.М. Хвостиком, Н.Н. Петровой, В.В. Мухиным, Е.Н. Тимофеевой, С.Ф. Артахиновой, Т.И. Муравьевой, П.О. Буковским проведены исследования структуры и свойств эластомеров на основе Hydrin T6000. Разработаны модельные рецептуры, оценена их работоспособность в

углеводородных средах в климатических условиях Республики Саха (Якутия), а также показана эффективность модификации природным шунгитом, углеродными нанотрубками, гидрализатом коллагена и создания комбинаций с другими каучуками. Однако вопросы оптимизации составов эластомеров на основе Hydrin T6000 остаются открытыми и требуют изучения совместного влияния различных ингредиентов (вулканизирующей группы, пластификаторов, активного наполнителя, стабилизаторов) на комплекс эксплуатационных свойств.

Целью диссертационной работы является разработка научно обоснованных рецептурно-технологических решений для создания морозостойких эластомерных материалов на основе эпихлоргидринового каучука с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств в условиях экстремально низких температур.

Для достижения поставленной в диссертации цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучение влияния двойных и тройных систем ускорителей вулканизации на комплекс свойств резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000.
2. Исследование влияния пластификаторов различной химической природы и технологии их введения в резиновую смесь на низкотемпературные характеристики резин.
3. Исследование влияния технического углерода на технологические и физико-механические свойства вулканизатов на основе ЭХГК.
4. Оценка эффективности пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов по стабилизации свойств вулканизатов в условиях натуральных испытаний на открытой атмосферной площадке и в агрессивных средах.
5. Опытно-промышленные испытания морозостойких резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000 и их внедрение на предприятиях Республики Саха (Якутия).

Научная новизна.

1. Разработаны научные основы выбора функциональных ингредиентов для создания морозостойких (до минус 55 °С) уплотнительных резин на основе ЭХГК, основанные на выявлении закономерностей влияния структуры пространственной

сетки, структуры пластификаторов, технического углерода, стабилизаторов, а также технологических приемов введения пластификаторов и термостатирования после вулканизации.

2. Установлено, что применение тройной системы ускорителей вулканизации позволяет сформировать вулканизационную сетку резин на основе ЭХГК с сульфидными связями различной химической природы с плотностью сетки на 13–15 % больше по сравнению с двойной системой, что обеспечивает повышение морозостойкости на 10 %, износостойкости на 50 % и снижение остаточной деформации сжатия на 11 %.

3. Установлено преимущество пластификаторов с линейной структурой (ДБС, ДОА, ДОС) для обеспечения высокой морозостойкости резин на основе ЭХГК за счет повышения сегментальной подвижности макромолекул каучука, что подтверждено сдвигом температуры стеклования на 7–21 °С в область низких температур, определенного методом ДСК. Обосновано использование технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе, обеспечивающей улучшение технологичности резиновых смесей и повышение коэффициента морозостойкости резин на 12–13 %.

4. Впервые на основании комплексных климатических испытаний резин на основе ЭХГК Hydrin T6000 установлена взаимосвязь между изменениями физико-механических свойств и структуры резин с пространственно-затрудненными фенольными стабилизаторами СО-3, СО-4 и Стафен в условиях воздействия деструктивных факторов резко-континентального климата Севера.

Практическая значимость.

Разработан ряд составов резиновых смесей, обладающих высокой морозостойкостью в сочетании с высокой масло-, бензо-, износостойкостью, на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000. На разработанный состав получен патент РФ на изобретение № 2685089.

Разработанные материалы успешно прошли опытно-промышленные испытания в составе резиновых уплотнений на предприятиях ОАО НК «Туймааданефть», ОАО «Саханефтегазсбыт», ООО «Сервис-Кранспецавтоматика», ООО

«ТЗК «АэропортГСМсервис»», АО «Аэропорт Якутск». Испытания показали, что разработанные резины полностью выдерживают эксплуатационные нагрузки при низких климатических температурах. Получено 6 актов внедрения.

Показана острая необходимость производства российскими промышленными предприятиями эпихлоргидриновых каучуков со свойствами на уровне каучука Hydrin T6000, что позволит обеспечить импортнезависимость при изготовлении резин с высокой надежностью и долговечностью в составе техники, эксплуатируемой в холодном климате РФ, особенно при освоении арктических территорий.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении фундаментальных закономерностей совместного влияния функциональных компонентов резиновой смеси (вулканизирующей системы, пластификатора, стабилизатора и активного наполнителя) на структурообразование и комплекс свойств вулканизата на основе ЭХГК. Полученные данные о взаимосвязи между составом смеси, структурой, вулканизационными, вязкоупругими и эксплуатационными характеристиками позволили сформулировать научно обоснованные принципы создания морозостойких резин для экстремально низких температур, что существенно расширяет и дополняет основы арктического материаловедения в области эластомеров.

Методология и методы исследования. В ходе исследований применялись современные методы анализа, такие как: сканирующая электронная микроскопия и инфракрасная спектроскопия. Для оценки вулканизационных и вязкоупругих характеристик резиновых смесей и вулканизатов, физико-механических и низкотемпературных свойств резин, а также стойкости к старению при воздействии естественных климатических факторов использовались стандартизированные методики. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили стандартными методами математической статистики.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование использования комбинации ускорителей вулканизирующей системы «МБТ–ТМТД–ДФГ» для формирования пространственной сетки с

повышенной густотой и оптимальным сочетанием поперечных связей разной сульфидности в резине на основе ЭХГК морозостойкой марки Hydrin T6000.

2. Обоснование эффективности применения пластификаторов линейного строения для обеспечения высокой морозостойкости резин на основе ЭХГК. Возможность использования технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе для улучшения технологичности резиновых смесей и повышения морозостойкости резин на основе ЭХГК.

3. Использование технического углерода средней активности от 65 до 80 мас. ч. обеспечивает наилучший баланс основных физико-механических свойств. Дополнительное термостатирование резин позволяет существенно (на 43 %) снизить один из самых важных показателей для уплотнительных резин – остаточную деформацию сжатия (ОДС).

4. Результаты мониторинга свойств структуры и физико-механических свойств образцов в климатических условиях холодного климата РФ, позволившие оценить эффективность применения пространственно-затрудненных фенолов в составе резин на основе ЭХГК.

Достоверность результатов исследования подтверждается высокой воспроизводимостью данных, полученных с использованием современного оборудования и стандартизированных методик, а также возможностью их независимой верификации.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки): п. 1 (Разработка новых неметаллических и композиционных материалов с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и

конструкций), п. 3 (Разработка научных основ выбора неметаллических и композиционных материалов заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации деталей, изделий, машин и конструкций), п. 16 (Создание неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: VIII-IX Евразийских симпозиумах по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата (Якутск, 2018, 2020); Всероссийской научной конференции с международным участием «Третий Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2018); Международной мультидисциплинарной конференции по промышленному инжинирингу и современным технологиям «FarEastCon-2018» (Владивосток, 2018); IV междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Совершенствование технологии горных работ и подготовка кадров для обеспечения техносферной безопасности в условиях Северо-Востока России» (Якутск, 2018); Международной научной конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2019); II молодежном международном конгрессе «Современные материалы и технологии новых поколений» (Томск, 2019); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Полимерные и композиционные материалы в условиях севера» (Якутск, 2021); V Международной научной конференции «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (Якутск, 2022); XII Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Нанотехнологии. Информация. Радиотехника» (НИР-2023) (Омск, 2023); XXXV Международной инновационной конференции молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения «МИКМУС» (Москва, 2023, 2025); XXI-XXV-XXVI Лаврентьевских чтениях (Якутск, 2017, 2023, 2024); XII Всероссийской конференции с международным участием «Каучук и резина – 2024:

традиции и новации» (Москва, 2024); XXXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024» (Москва, 2024); XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке ХХТ-2024» (Томск, 2024); XX и XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Эльбрус, 2024, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 печатные работы, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 глава в коллективной монографии, 1 патент РФ на изобретение и 13 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных источников по теме диссертации, постановке целей и задач исследования, проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации экспериментальных данных, систематизации результатов, подготовке публикаций по теме исследования, участии в опытно-промышленных испытаниях и внедрении результатов в производство.

Связь работы с научными программами и темами. Основные результаты диссертационной работы получены при выполнении следующих программ и тем:

- Госзадание Министерства науки и высшего образования РФ АААА-А17-117040710038-8 «Исследование и разработка полимерных и композиционных материалов для северных и арктических условий эксплуатации» – 2017–2020 гг.;
- Госзадание Министерства науки и высшего образования РФ № 122011100162-9 «Научные основы создания морозостойких композитов технического и дорожно-строительного назначения с высокой надежностью и долговечностью при эксплуатации в арктическом климате» с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН грант № 13 ЦКП.21.0016 – 2021–2025 гг.;
- НИР по государственному контракту (№ 0708, № 5304) «Создание и испытания композиционных материалов и конструкций с их применением,

предназначенных для эксплуатации в климатических условиях Республики Саха (Якутия)» (Заказчик – Академия наук РС (Я)) – 2021–2022 гг.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 232 источников. Работа изложена на 178 страницах, содержит 36 рисунков, 21 таблицу и 6 приложений.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность коллегам из ИПНГ СО РАН за помощь в подготовке диссертации. Отдельную признательность сотрудникам Высокотехнологичной промышленной базы (промежуточных исследований) Шаньдунской Академии наук (Китай) за предоставленную поддержку и ресурсы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Анализ современного состояния науки в области создания морозостойких эластомерных материалов уплотнительного назначения

Резинотехнические изделия уплотнительного назначения находят применение практически во всех отраслях машиностроения и приборостроения: от авиации и автомобилестроения до контрольно-измерительной аппаратуры. В современных машинах количество уплотнительных элементов может достигать нескольких тысяч, что делает их надежность критическим фактором работоспособности всей конструкции. Особую значимость эта проблема приобретает в условиях холодного климата, где техника подвергается комплексному воздействию экстремально низких температур, значительных температурных перепадов и агрессивных сред. В связи с этим, помимо стандартных требований герметичности, к материалам уплотнений предъявляются жесткие требования по сохранению эксплуатационных свойств при отрицательных температурах. Сочетание масло-, бензо- и износостойкости, а также высокой прочности и морозостойкости в одном материале представляет собой сложную научно-техническую задачу, усугубляемую постоянным ужесточением требований к надежности и долговечности РТИ в зависимости от условий их эксплуатации.

Резины, предназначенные для эксплуатации в районах с холодным климатом (ГОСТ 15150-69), должны соответствовать специальным техническим требованиям. Согласно [5, 12, 13], такие резины должны иметь коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при работе на воздухе и при температуре минус 60 °С и минус 50 °С не менее 0,2 и 0,4–0,5, соответственно, температуру хрупкости в пределах минус 60÷ минус 70 °С в зависимости от группы деталей и твердости резин. В более жестких условиях, предполагающих контакт с топливами, маслами и гидравлическими жидкостями, коэффициент морозостойкости резин при температуре минус 50 °С должен составлять 0,2–0,3, а температура хрупкости от минус 50 до минус 60 °С в зависимости от вида деталей, типа рабочей среды и твердости резины. Также материалы уплотнительного

назначения должны обладать остаточной деформацией сжатия ниже 80 %, условной прочностью не менее 7 МПа [14] и степенью набухания не более 15 % (об.). В отдельных случаях предельное увеличение объема уплотнительных деталей неподвижных и подвижных соединений может составлять соответственно 30–50 % и 15–20 %. При этом недопустимо снижение объема более чем на 2 % из-за вымывания пластификаторов или других ингредиентов резиновой смеси [3, 5, 13]. Отклонение от этих требований может привести к потере герметичности, хрупкому разрушению уплотнения, уменьшению прочности, разрушению (отрыву) уплотнительных кромок подвижных уплотнений в момент страгивания [4].

За последние годы научные исследования в области разработки морозостойких эластомерных материалов, особенно с целью их использования в климатических условиях Арктической зоны, значительно продвинулись. Современное состояние науки в данной сфере характеризуется активным поиском новых полимеров, ингредиентов, модифицирующих добавок и созданию композиций, обладающих высокой стабильностью и функциональностью при экстремально низких температурах.

Решением данной задачи занимаются многие исследователи и за последние несколько лет проделана огромная работа в области создания морозостойких эластомерных материалов уплотнительного назначения сотрудниками лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН, г. Якутск) и Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова (СВФУ, г. Якутск). Также работы по синтезу каучуков и разработке резиновых смесей, в том числе морозостойких, проводятся сотрудниками Научно-исследовательского института синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева (ФГБУ «НИИСК», г. Санкт-Петербург), Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, г. Москва), Научно-исследовательского института эластомерных материалов и изделий (ООО «НИИЭМИ», г. Москва), Научно-технологического центра «Эластомерные материалы и технологии» (ФГБОУ ВО

«РТУ МИРЭА», г. Москва), Волгоградского государственного технического университета (ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград) и др.

В результате этих исследований к настоящему времени российскими учеными разработаны морозостойкие резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного [15], эпихлоргидринового [16], бутадиенового [17], пропиленоксидного [18], этиленпропилендиенового [19] и натурального каучуков [20]. Зарубежные исследования в данной области посвящены преимущественно фундаментальным аспектам работоспособности эластомерных уплотнений при низких температурах [21–24].

С целью повышения морозостойкости и улучшения эксплуатационных характеристик резин на основе вышеупомянутых каучуков проведены исследования по модификации различными добавками, в частности терморасширенным графитом [25], природным цеолитом [26], углеродными нанотрубками [27], гидрализатом коллагена [28], сверхвысокомолекулярным полиэтиленом [13, 19, 29], природным шунгитом [30], природным бентонитом [31], ультрадисперсным политетрафторэтиленом [31] и др. Введение модифицирующих добавок позволяет существенно улучшить такие свойства, как морозо-, масло- и износостойкость, что способствует увеличению эксплуатационного ресурса уплотнительных элементов.

Другим перспективным направлением в расширении ассортимента морозостойких эластомерных материалов с заданными свойствами является использование смесей полимеров, которые позволяют комбинировать и усилить преимущество отдельного каучука [13, 32, 33]. В настоящее время наблюдается устойчивый интерес к смесям каучуков. Данная тенденция обусловлена расширением областей применения эластомеров и существенным ужесточением требований к их эксплуатационным характеристикам.

В исследованиях Ушмарина Н.Ф., Петровой Н.Н., Соколовой М.Д., Шадринова Н.В., Кольцова Н.И., Мухина В.В., Егорова Е.Н., Боброва С.П., Турутиной Ю.Г., Гресь И.М., Румянцевой А.В. и других исследователей обоснована эффективность применения смесей каучуков как метода повышения

морозостойкости РТИ. Для создания морозостойких резин необходимо добавление второго каучука, который имеет лучшие низкотемпературные свойства. Авторами изучено варьирование составов композиций на основе БНКС-18/СКД/СКИ-3 [14,34], БНКС/ЭХГК [35], БНКС-28/БНКС-18 [36], ГБНК/ЭХГК [37], СКПО/ЭХГК [38]. На основании полученных данных рекомендованы составы композиций, обеспечивающие достижение требуемого комплекса эксплуатационных свойств.

Однако, несмотря на накопленный объем данных в области разработки морозостойких эластомеров и методов их модификации, создание материалов с заданным комплексом свойств остается ключевой научно-технической задачей. В настоящее время эта задача приобретает особую актуальность в связи с масштабным промышленным освоением Арктики, где надежность РТИ определяет стабильность производственных процессов. Для нефтегазового комплекса, горнодобывающей промышленности, полярного судостроения и т. д. повышение ресурса эластомерных уплотнительных элементов служит не только средством снижения эксплуатационных затрат, но и основным способом минимизации рисков экологических катастроф и колоссальных убытков от простоев техники в труднодоступных районах.

1.2 Материаловедческий аспект разработки морозостойких резин уплотнительного назначения

Разработка морозостойких резин уплотнительного назначения основана на базовых принципах создания морозостойких полимерных материалов [39]. Ключевой особенностью таких резин является необходимость обеспечения баланса характеристик, а именно высокой морозостойкости в сочетании с масло-, бензо- и износостойкостью. Для достижения данного баланса свойств требуется тщательный подбор всех компонентов резиновой смеси, при этом определяющим фактором выступает выбор каучука. Именно химическая природа полимерной основы задает фундаментальные параметры материала: стойкость к жидким агрессивным средам, а также пределы морозо- и теплостойкости [39]. К другим рецептурным факторам, определяющим работоспособность резин при низких

температурах, относятся выбор пластификатора, вулканизирующей группы и наполнителя [6, 12, 40]. Не менее важным этапом является выбор стабилизаторов. Их присутствие критически необходимо для сохранения, прежде всего, высокой эластичности резин и предотвращения ее деструкции в процессе эксплуатации и хранения.

1.2.1 Морозостойкие каучуки и резины на их основе

Морозостойкие резины изготавливают, как правило, из каучуков с низкой температурой стеклования, в которых затруднена кристаллизация [5, 12, 40]. Морозостойкость в данном случае определяется макроструктурой, конфигурацией и конформацией структурных единиц каучука [13, 39]. Стоит отметить, что ассортимент каучуков, обеспечивающих надежную эксплуатацию резин в диапазоне температур от минус 50 °С до минус 60 °С, ограничен [12].

Известно [5, 12, 13], что высокую морозостойкость резинам обеспечивают каучуки, содержащие в главной цепи двойные (НК, СКД, СКС, БК, СКИ и др.) и простые эфирные связи (СКПО, ЭХГК и др.). Однако неполярные каучуки в определенных условиях способны кристаллизоваться, а также нестойки в углеводородных средах и имеют невысокую стойкость к износу, поэтому их применение в уплотнительных резинах ограничено. Промежуточное положение по уровню морозостойкости занимают каучуки, содержащие в главной цепи двойные связи и полярные боковые группы (БНК, ГБНК, ХК и др.). Наименее морозостойкими являются каучуки, в главной цепи которых отсутствуют двойные связи, а в боковых цепях содержатся полярные группы (СКФ, АК, ХСПЭ) [13]. Низкотемпературные характеристики каучуков, пригодных для эксплуатации в арктических условиях, представлены в работах [3, 5, 33].

Из всего ассортимента каучуков для производства морозостойких резин уплотнительного назначения широко применяется серийно выпускаемый в РФ бутадиен-нитрильный каучук с низким содержанием акрилонитрила – 17–18 % (БНКС-18, СКН-18). Эти каучуки и резины на их основе типичные некристаллизующиеся эластомеры и морозостойкость их целиком определяется

стеклованием [32]. Однако, несмотря на температуру стеклования каучука порядка $-45\div-50$ °С, практика показывает, что низкотемпературные свойства резин на их основе не всегда достаточны для надежной работы в климатических условиях Арктических регионов РФ [6–8]. Также данная марка каучука обладает ограниченной маслбензостойкостью, вследствие чего при контакте с агрессивными средами изделия на его основе теряют эксплуатационные свойства из-за интенсивных диффузионных процессов, приводящих к вымыванию ингредиентов из резин и, как следствие, к потере герметичности [6, 8].

В ряде исследований показано [6, 8, 41], что перспективной альтернативой существующим серийным эластомерам уплотнительного назначения является пропиленоксидный каучук (СКПО) с температурой стеклования минус 74 °С. Хорошие низкотемпературные свойства СКПО обусловлены высокой подвижностью –С–О– связи. Данный каучук представляет собой сополимер оксида пропилена и непредельного эпоксида, в качестве которого наиболее часто используется аллилглицидиловый эфир [11]. Однако резины на основе СКПО обладают меньшей стойкостью к агрессивным средам, чем смеси на основе бутадиен-нитрильного и эписхлоргидринового каучуков. Также имеют склонность к микро- и макрокристаллизации [12]. Следовательно, для реализации потенциала СКПО в уплотнительных элементах необходимо улучшить маслбензостойкость и подавлять процессы кристаллизации, ограничивающие работоспособность материала при низких температурах. В целях устранения указанных недостатков были проведены исследования по модификации СКПО политетрафторэтиленом [41] и ультрадисперсным политетрафторэтиленом [31, 42]. Помимо этого, проведены исследования по комбинации СКПО с эписхлоргидриновым каучуком [38]. Полученные эластомеры характеризуются балансом морозостойкости ($K_v = 0,4$ при минус 50 °С) и устойчивости к действию авиационного керосина (максимальная степень набухания около 9 %), а также удовлетворительными упруго-прочностными показателями. Однако этот результат получен для резины на основе комбинации СКПО/Hydrin T3000, взятых в массовом соотношении 1:3, то есть при преимущественном содержании эписхлоргидринового каучука.

Перспективным каучуком для разработки морозостойких уплотнительных резин являются эпихлоргидриновые каучуки. Они занимают особое положение в ряду топливо- и термостойких каучуков специального назначения благодаря сочетанию таких свойств, как бензо-, термо- и морозостойкость, газопроницаемость, стойкость к гидроксилсодержащим топливным смесям, озоностойкость и превосходные динамические характеристики [9–11, 33]. Варьирование свойств ЭХГК осуществляется путем изменения относительного содержания звеньев четырех типов: эпихлоргидрина (ЭХГ), этиленоксида (ОЭ), пропиленоксида (ОП) и аллилглицидилового эфира (АГЭ) [11].

По строению основной полимерной цепи ЭХГК классифицируют на две группы: насыщенные каучуки (гомополимер СО и сополимеры ЕСО) и ненасыщенные (сополимеры GCO и терполимеры GECO) [11, 43]. С точки зрения обеспечения максимальной морозостойкости готовых вулканизатов, предпочтение отдается терполимерам типа GECO с низкими температурами стеклования. Полимеры имеют линейное строение и благодаря наличию кислородного эфирного мостика в основной молекулярной цепи обладают достаточно высокой гибкостью макромолекул, ограниченную, однако, наличием сильно полярных атомов хлора. Высокое содержание хлора делает резины негорючими, но в то же время его атомы снижают химическую стойкость к некоторым реагентам. Наличие двойных связей позволяет проводить традиционные серную и серо-пероксидную вулканизацию [43]. Поскольку процесс вулканизации эпихлоргидринового каучука сопровождается отщеплением хлора от хлорметиленовых групп, необходимо присутствие оксидов металлов, играющих роль акцептора хлористого водорода [44].

Анализ рынка показал, что на сегодняшний день крупнейшим производителем эпихлоргидриновых каучуков является корпорация Zeon Chemicals L.P. (США), выпускающая данную продукцию под маркой Hydrin. Компания занимает передовые позиции в области специальных эластомеров, устойчивых к высоким температурам и маслам, полимеров и химических веществ. Будучи мировым лидером, компания управляет обширной сетью заводов в Азии и

Северной Америке, а также передовыми исследовательскими и опытно-конструкторскими лабораториями в США, Японии, Китае и Сингапуре [45]. Актуальный ассортимент тройных сополимеров марки Hydrin, выпускаемых компанией по состоянию на 2026 год, приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Ассортимент тройных сополимеров Hydrin производства Zeon Chemicals L.P. [46]

Торговая марка	Вязкость по Муни ML 1+4, 100 °С	Температура стеклования, °С
Hydrin T3000	80-94	-43
Hydrin T3000L	65-79	-43
Hydrin T3000LL	50-64	-43
Hydrin T3100	63-77	-36
Hydrin T3102	80-100	-38
Hydrin T3105	70-80	-41
Hydrin T3106	53-67	-48
Hydrin T3108	40-54	-48
Hydrin T3108XL	10-25	-48
Hydrin T4000	35-45	-40
Hydrin T5010	75-100	-40

Особый интерес для эксплуатации в условиях низких температур вызывает ЭХГК марки Hydrin T6000 (тройной сополимер, содержащий звенья ОП вместо ОЭ) с температурой стеклования минус 60 °С. Hydrin T6000 обладает масло-, бензо-, теплостойкостью (до 125 °С) в сочетании с высокой морозостойкостью. Несмотря на то, что производитель снял данную марку каучука с реализации, она всё еще представлена в Songhan Plastics Technology Co., Ltd. (Китай).

В настоящее время на территории РФ возобновился выпуск тройного сополимера ЭХГК под торговой маркой СКЭХГ-СТ на АО «Стерлитамакский нефтехимический завод» по ТУ 2294-026-73776139-2012 [47], что позволит не

только продолжить разработки эффективных масло-, бензостойких резин, но и обеспечить импортонезависимость в стратегически важной отрасли.

При всем очевидном потенциале каучука Hydrin T6000 для применения в составе РТИ, эксплуатирующихся в условиях холодного климата, количество работ, посвященных его апробации в рецептурах морозостойких резин уплотнительного назначения, остается незначительным. Научные разработки с использованием данного каучука ведутся преимущественно в России.

Фундаментальное исследование структуры и свойств резин на основе органических окисей, включая Hydrin T6000, представлено в работе Румянцевой А.В. [48]. С помощью метода ЯМР авторами установлен мономерный состав каучуков. Показана высокая морозостойкость каучука T6000 и экспериментально обоснована эффективность использования комбинации ускорителей вулканизации каптакс-тиурам и сульфенамид-тиурам.

Авторами [30] в рамках диссертационной работы проведена разработка резин уплотнительного назначения на основе каучука Hydrin T6000, а также композиций из бутадиен-нитрильных, бутадиеновых и изопреновых каучуков. В работе исследованы модельные резины и оценена их работоспособность после старения в углеводородной среде в климатических условиях Республики Саха (Якутия). Показана перспективность применения природного минерала шунгита: установлено, что оптимальное сочетание эксплуатационных свойств достигается при замещении 30 % технического углерода на шунгит (20 мас. ч.).

В работе Тимофеевой Е.Н. [49] представлены результаты разработки морозостойких эластомерных материалов на основе ЭХГК Hydrin T6000, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ). Установлено, что введение до 2 мас. ч. одностенных и многостенных УНТ позволяет повысить износостойкость резин до 40 %, а маслостойкость – до 45 % при сохранении высокой морозостойкости вулканизатов. Авторами также исследовано влияние различных марок технического углерода на свойства резин и определено, что оптимальное содержание многостенных углеродных нанотрубок составляет 1–2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [27].

В исследовании Артахиновой С.Ф., Петровой Н.Н. и соавторов предложен новый подход к модификации резин на основе ЭХГК Hydrin T6000 с использованием гидролизата коллагена (ГК) [50]. Установлено, что введение ГК позволяет существенно повысить комплекс эксплуатационных свойств материалов: модуль упругости при 100 % удлинении возрастает до 37 %, сопротивление раздиру – до 16 %, при этом остаточная деформация сжатия снижается на 18 %, а коэффициент морозостойкости (K_v) при минус 50 °С увеличивается на 22 % по сравнению с исходной резиной. Авторами предложен механизм взаимодействия, основанный на реакции аминогрупп гидролизата коллагена с атомами хлора эпихлоргидриновых звеньев [28].

Зарубежные данные по апробации резин на основе эпихлоргидринового каучука марка Hydrin T6000 ограничиваются техническими разработками и рекомендациями производителя, научные исследования ведутся с другими видами ЭХГК, не обладающими высокой морозостойкостью.

Авторами Aksut D., Babarour A., Sen M. [51] проведена сравнительная оценка трех типов эпихлоргидриновых эластомеров: гомополимера (СО), сополимера (ЕСО) и терполимера (GECO) с целью выяснения взаимосвязи структуры и свойств, обусловленной молекулярной архитектурой. Установлено, что введение звеньев этиленоксида в ЕСО повышает скорость вулканизации и жесткость, в то время как гомополимер СО обеспечивает лучшую пластичность и более эффективное рассеивание энергии. В свою очередь, терполимер GECO показывает повышенную термомеханическую стабильность, что связывают с большей долей химически эффективных поперечных связей. Эти результаты подчеркивают значимость молекулярной структуры при целенаправленном подборе свойств эластомеров и дают практические указания для оптимизации их состава под конкретные промышленные задачи.

В работе авторов He C., Gao M., Chen C., Ji Y., Zhao J., Pei D., Wang W. изучены низкотемпературные характеристики и маслостойкость смесей эпихлоргидринового каучука (ЕСО EPION 301) с бутадиен-нитрильным каучуком [52]. Установлено, что с увеличением содержания ЕСО в композиции постепенно

улучшаются маслостойкость, озоностойкость и температура хрупкости. Коэффициент морозостойкости при сжатии и температура стеклования достигают пика при соотношении компонентов 50/50, это авторы связывают с применением дикумилпероксида, способного совулканизировывать каучуки на границе раздела их фаз. Результаты работы могут служить ориентиром при разработке уплотнительных резиновых материалов, обладающих сверхнизкотемпературной стойкостью и маслостойкостью.

Методом молекулярно-динамического моделирования Wang Z., Li X., Yu L., Song J. [53] изучено влияние диаметра углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства сшитого эписхлоргидринового каучука. Показано, что увеличение диаметра УНТ приводит к увеличению площади контакта с каучуковой матрицей и усилению взаимодействия на границе раздела фаз, что сопровождается уменьшением свободного объема матрицы на 21,36 % и повышением температуры стеклования на 6,5 %. Одновременно наблюдается снижение среднеквадратичного смещения и радиуса инерции (на 3,18 Å), уменьшение радиальной функции распределения для атомных групп С и Н, а также возрастание энергии связи, что согласуется с данными об усилении межмолекулярных взаимодействий и ограничении подвижности полимерных цепей в композите.

Значительный вклад в фундаментальные исследования эписхлоргидриновых каучуков внесла японская научная школа, охватывающая как химию синтеза и вулканизацию, так и разработку специализированных композиций. Ключевые работы принадлежат коллективу авторов Nakamura Y., Mori K., Saito T. [54], которые детально изучили механизмы вулканизации ЭХГК. В работе установлено, что различия в реакционной способности гомополимера эписхлоргидрина и его сополимера с этиленоксидом при сшивании дитиол-S-триазином обусловлены наличием оксиэтиленовых структур в основной цепи сополимер. Эти структуры повышают реакционную способность тиольных групп и улучшают совместимость компонентов. Авторами предложены ускорители на основе полиэтиленгликоля.

Исследования японских авторов Masuda Y. и Arai S. внесли существенный вклад в понимание процессов вулканизации и деструкции эписхлоргидриновых

каучуков. В работе [55] ими изучена вулканизация ЭХГК с использованием тиурамных соединений в комбинации с основными металлическими соединениями, что позволило расширить технологические возможности переработки этих каучуков. Кроме того, в соавторстве с Yamada M. ими выполнено фундаментальное исследование термической деструкции и стабилизации ЭХГК, в котором установлено, что процесс деструкции протекает в две стадии: начальная стадия связана с автоокислением, а последующая обусловлена деструктивным воздействием выделяющегося хлористого водорода.

Таким образом, анализ литературных и патентных источников, включая работы российских и зарубежных исследователей, подтверждает, что эпихлоргидриновые каучуки, особенно марка Hydrin T6000, являются перспективной полимерной основой для разработки уплотнительных резин. Основные исследования по этой марке выполнены фирмой-производителем Zeon Chemicals и российскими научными коллективами, тогда как зарубежные работы чаще посвящены другим типам эпихлоргидриновых каучуков. Несмотря на имеющийся научный задел, оптимизация рецептов для Hydrin T6000 остается недостаточно решенной задачей: необходимо изучение совместного влияния функциональных компонентов резиновой смеси (вулканизирующей группы, пластификаторов, активного наполнителя, стабилизаторов) и их целенаправленный подбор для обеспечения требуемого комплекса эксплуатационных свойств, что определяет актуальность дальнейших исследований в данной области.

1.2.2 Роль ингредиентов в разработке морозостойких резин

1.2.2.1 Роль вулканизирующей системы

Морозостойкость резин во многом зависит от вулканизирующей системы [12]. Известно [56–58], что вулканизирующие системы состоят из вулканизирующих агентов, ускорителей и активаторов вулканизации, а при необходимости могут включать соагенты вулканизации. Выбор вулканизирующей группы является важным рецептурным фактором при разработке резин, поскольку именно она определяет достижение необходимой степени поперечного сшивания [59, 60]. Их следует

подбирать таким образом, чтобы избежать преждевременной вулканизации при производстве и переработке резиновых смесей, а на этапе вулканизации процесс формирования поперечных связей происходил с достаточно высокой скоростью [56].

В зависимости от структуры макромолекул каучука и предъявляемых к резинам технических требований, сшивание может осуществляться с использованием элементарной серы, органических перекисей, фенолоформальдегидных смол, а также некоторых серо-, азот- и галогенсодержащих органических соединений, оксидов металлов и других веществ [56–59].

При этом в процессе вулканизации в вулканизатах могут формироваться различные виды химических связей [60]: углерод-углеродные (C–C), моносulfидные (C–S–C), дисulfидные (C–S–S–C), полиsulfидные (C–S_x–C) [61–63]. Наиболее прочной является связь C–C, наименьшей прочностью обладают полиsulfидные связи C–S_x–C, однако они имеют высокую подвижность и при деформировании легко перегруппировываются и могут обеспечить этим повышенную эластичность материала [62]. Углерод-углеродные и моносulfидные связи способствуют улучшению термостойкости и теплостойкости вулканизатов, они снижают остаточные деформации при сжатии и растяжении резин, уменьшают теплообразование при многократных деформациях, снижают склонность смесей к реверсии при вулканизации. Дисulfидные связи обеспечивают усредненные свойства вулканизатов [56, 62]. Несомненно, для получения резин с оптимальным комплексом свойств необходимо достичь одновременного содержания поперечных связей различной химической природы с равномерным их распределением в объеме вулканизата [56].

Именно с помощью ускорителя вулканизации в присутствии активаторов чаще всего добиваются изменения в широких пределах скорости вулканизации, характера процессов формирования и структуры сетки, а, следовательно, и свойства вулканизата [57]. Согласно [64], природа используемого ускорителя предопределяет тип образуемых поперечных связей: ускорители тиурамовой группы способствуют образованию преимущественно моно- и дисulfидных

связей, сульфенамиды и гуанидины способствуют образованию полисульфидных связей, а ускорители группы тиазолов – от углерод-углеродных до полисульфидных.

Образование поперечных связей между макромолекулами каучука (рис. 1.1) сопровождается снижением свободного объема полимерной матрицы, что приводит к повышению температуры стеклования и, как следствие, к уменьшению коэффициента морозостойкости вулканизатов [12].

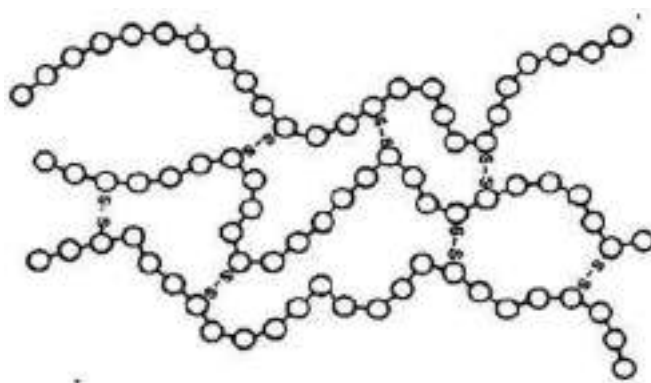


Рисунок 1.1 – Структура вулканизационной сетки каучука при серной вулканизации

Вместе с тем, при плотностях сшивания, характерных для большинства эластомеров, температура стеклования проявляет слабую зависимость от густоты сетки – до тех пор, пока расстояние между узлами сетки не становится сопоставимым с размером кинетического сегмента макромолекул [32]. В то же время, при умеренном увеличении густоты сетки наблюдается повышение коэффициента морозостойкости резин в температурной области, соответствующей переходу из высокоэластического состояния в стеклообразное. Данный эффект проявляется при температурах, превышающих температуру стеклования на 10–15 °С [13, 65].

Характер влияния типа вулканизации на морозостойкость различается для полярных и неполярных каучуков. Для полярных каучуков применение пероксидной вулканизации, ведущей к образованию коротких и прочных С–С связей, сопровождается повышением коэффициента морозостойкости. Напротив, серная вулканизация, при которой формируются более длинные и менее прочные

$C-S-S-C$ и $C-S_x-C$ связи, приводит к его снижению. В случае неполярных каучуков увеличение плотности сшивки способствует росту коэффициента морозостойкости независимо от типа вулканизирующей системы – как при серной, так и при пероксидной вулканизации [13, 56].

Для кристаллизирующихся каучуков влияние вулканизации на морозостойкость обусловлено главным образом нарушением регулярности цепей макромолекул. Образование поперечных сшивок приводит к искажению упорядоченной структуры полимера, вследствие чего увеличение плотности вулканизационной сетки, как правило, замедляет процесс кристаллизации [66]. Для резин на основе каучуков общего назначения наибольшее замедление кристаллизации достигается при использовании вулканизирующих систем, способствующих образованию $C-S_x-C$ связей и модификации полимерной цепи ускорителями типа альтакса (дибензотиазолдисульфид) и каптакса (2-меркаптобензотиазол). Эффективным является применение вулканизирующей системы, включающую серу и сульфенамидные ускорители. В меньшей степени кристаллизацию замедляют тиурамные системы, не содержащие серу или содержащие ее в малых количествах (до 0,5 мас. ч.), а также пероксидные системы, при которых вулканизационная сетка формируется преимущественно из $C-S-S-C$ и $C-C$ связей [12, 13].

Таким образом, для получения вулканизатов уплотнительного назначения с высокими низкотемпературными свойствами необходимо достичь формирования вулканизационной сетки с набором поперечных связей различной сульфидности – от углерод-углеродных до полисульфидных. Это возможно при использовании серных вулканизирующих систем, содержащих серу, а также соответствующие ускорители и активаторы вулканизации.

1.2.2.2 Роль пластификаторов

Одним из наиболее эффективных способов снижения температуры стеклования эластомеров является введение пластификаторов – низкомолекулярных соединений, способных интеркалировать между

макромолекулами полимера, повышая свободный объем и усиливая сегментальную подвижность [67, 68]. Это приводит к снижению температуры стеклования, улучшению вязкотекучих свойств резиновых смесей и повышению эластичности вулканизатов. Помимо этого, пластификаторы выполняют важную технологическую функцию: уменьшают энергозатраты и продолжительность смешения, снижают теплообразование в процессе переработки, облегчают диспергирование ингредиентов в каучуке и последующее формование изделий на каландрах и червячных машинах [59]. Благодаря этому снижается риск преждевременной подвулканизации и создается возможность увеличить содержание наполнителей в резиновой смеси, что положительно сказывается на стоимости резин [56, 59].

Основными требованиями, предъявляемыми к пластификаторам, являются: термодинамическая совместимость с полимером, химическая и термическая стойкость на всех стадиях производства и при эксплуатации резиновых изделий, низкая летучесть, отсутствие запаха, химическая инертность, устойчивость к экстракции из полимера жидкими средами, температура разложения пластификатора не должна быть ниже температуры переработки полимера, экологическая безопасность, отсутствие токсичности, низкая стоимость [69].

При выборе пластификатора необходимо учитывать его совместимость с выбранным типом каучука. В качестве критерия совместимости следует использовать параметры растворимости каучука и пластификатора [56, 59, 70, 71]. Как правило, каучук и пластификатор совместимы, когда их параметры растворимости совпадают или различаются незначительно. В этом случае при самопроизвольном набухании полимера в пластификаторе происходит молекулярное диспергирование последнего благодаря термодинамическому сродству фаз. При отсутствии такого сродства набухание не происходит, и полученная эмульсия будет термодинамически и агрегативно неустойчивой системой, что приведет к ее расслаиванию. Внешним проявлением несовместимости является выпотевание пластификатора – образование на поверхности полимера жирного налета или капель [69]. Тем не менее, в случае

значительного различия параметров растворимости эластомера и пластификатора при отсутствии их взаимодействия может наблюдаться ограниченная совместимость, которая увеличивается с повышением температуры [59, 72].

Из всего многообразия пластификаторов в промышленности для получения морозостойких резин широко применяются синтетические сложноэфирные пластификаторы на основе спиртов и ортофталевой, фосфорной, адипиновой, себаценовой, азелиановой, тримеллитовой и других ди- и поликарбоновых алифатических и ароматических кислот [11, 13, 30]. Из них традиционно в составе резиновых смесей используются такие пластификаторы, как дибутилсебацат (ДБС), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ) и другие [30, 69]. Их эффективность определяется химическим строением, способностью молекул к конформационным изменениям, термодинамическим сродством к полимеру, а также природой атомов в молекуле, полярностью связей и формой молекул [72, 73]. Обычно для улучшения морозостойкости резин вводят 10–20 мас. ч. пластификатора на 100 мас. ч. каучука, иногда содержание пластификатора может достигать до 30 мас. ч. и более [13, 54, 58]. Однако добавление пластификаторов в резину в больших количествах сопряжено с рядом проблем, к их числу относятся повышение себестоимости РТИ и снижение технических свойств резин, в первую очередь прочностных [74]. Кроме того, в процессе хранения и эксплуатации наблюдается миграция пластификатора, проявляющаяся в экстрагировании из объема материала, а при контакте с жидкими агрессивными средами в вымывании [8, 13, 75, 76]. Именно миграция пластификаторов из резины при контакте с углеводородными средами является одной из главных причин снижения морозостойкости РТИ [8, 77].

Проблема предотвращения экстракции пластификаторов активно исследуется как российскими, так и зарубежными учеными [74, 75]. Одним из технологических подходов, позволяющих минимизировать этот негативный эффект, является предварительное набухание каучука в пластификаторе [78]. Данный метод в ряде случаев позволяет не только уменьшить вымывание пластификатора, но и снизить температуру стеклования резины на 5–10 °С по

сравнению с традиционными способами его введения [12, 13]. При предварительном набухании каучука в пластификаторе может происходить не только их простое смешение, но и более глубокое проникновение молекул пластификатора в полимерную матрицу. Это может обеспечить улучшение технологичности переработки вследствие улучшения диспергирования ингредиентов резиновой смеси без чрезмерного увеличения вязкости и ухудшения перерабатываемости [79]. Итак, данная технология является перспективной для разработки морозостойких резин уплотнительного назначения, однако требует дополнительных исследований, направленных на установление закономерностей влияния природы пластификатора и режимов набухания на комплекс эксплуатационных характеристик резин.

Для улучшения перерабатываемости резиновых смесей, повышения эксплуатационных свойств вулканизатов и снижения стоимости каучуков разработаны маслonaполненные каучуки, применение которых может также способствовать решению проблемы экстракции пластификатора и повышению морозостойкости резин. Количество вводимого масла, зависящее от исходной пластичности каучука, варьируется от 15 до 50 вес. ч. масла на 100 вес. ч. каучука. В производстве маслonaполненных каучуков используются нефтяные масла с высоким и средним содержанием ароматических соединений, а также нафтеновые масла. Маслonaполненные каучуки характеризуются меньшей склонностью к структурированию при высокотемпературной обработке, что позволяет сократить продолжительность смешения резиновых смесей. Получаемые резиновые смеси обладают хорошими технологическими свойствами, а вулканизаты на их основе демонстрируют более высокие физико-механические показатели по сравнению с резинами из ненаполненных каучуков [80].

Таким образом, для разработки резин уплотнительного назначения, эксплуатируемых в условиях контакта с агрессивными средами, традиционное введение пластификатора в больших количествах не является надежным методом обеспечения морозостойкости из-за риска его миграции и вымывания. В связи с этим эффективными решениями могут стать достижение высокой

термодинамической совместимости пластификатора с каучуком, применение олигомеров и жидких полимеров, использование технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе.

1.2.2.3 Роль стабилизаторов

При эксплуатации и хранении резинотехнические изделия могут подвергаться тепловому, механическому, световому, окислительному, озонному, радиационному воздействиям, а также воздействию агрессивной среды, что оказывает негативное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых изделий, сокращающее срок их службы вследствие протекания процессов деструкции и структурирования. Такие необратимые изменения структуры резин называются старением [11, 57, 81, 82].

Процессы старения разделяются на физические и химические. Физическое старение представляет собой обратимый процесс, обусловленный структурной релаксацией и массопереносом (диффузией, сорбцией и десорбцией примесей). Эти явления вызывают локальное изменение состава и плотности материала, что приводит к возникновению внутренних напряжений и изменению механических свойств полимера без нарушения его химической целостности [83].

Химическое старение носит необратимый характер и выражается в глубокой трансформации макромолекул каучука. В основе процесса лежит цепной механизм, проходящий стадии инициирования, развития и обрыв цепи с участием активных центров. Эти реакции приводят к деструкции (разрыву связей) или структурированию (сшивке) цепей, что изменяет молекулярную массу и химическую структуру полимера, делая невозможным восстановление исходных свойств изделия [83–85].

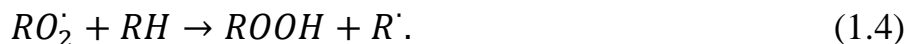
Механизм окисления полимеров можно представить схемой [84, 85]:

1. Инициирование процесса:



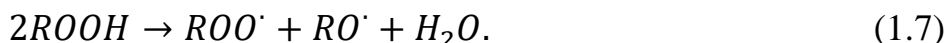
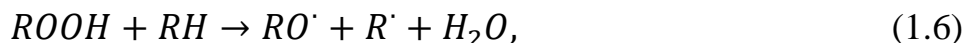
где RH – макромолекулы, содержащие RH -связи, ослабленные или имеющие повышенную активность, а также α -метиленовые группы $-\text{CH}_2-$, третичные атомы углерода и т.д.

2. Рост цепи:



Перекисный радикал стабилизируется за счет отрыва атома Н от другой макромолекулы, появляется новый полимерный радикал, способный взаимодействовать с молекулой кислорода.

3. Вырожденное разветвление цепей:

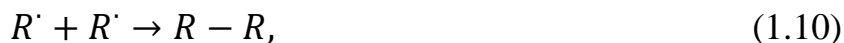


Получившиеся радикалы сами способны отрывать водород от макромолекул и возбуждать цепи окисления, например:

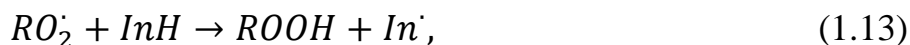


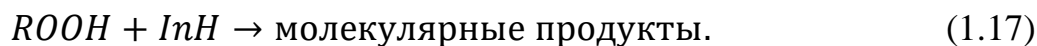
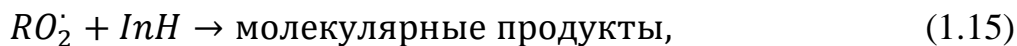
В результате этого реакция приобретает автокаталитический характер.

4. Обрыв цепи:



Следовательно, для торможения процессов термоокислительного разложения и с целью повышения стойкости резин к старению в рецептуру резиновых смесей вводят специальные химические вещества – стабилизаторы (противостарители) [85, 86], замедляющие процессы деструкции и излишнего структурирования макромолекул каучука и вулканизирующей сетки резины. С учетом введения ингибитора общая схема реакций окисления должна быть дополнена уравнениями, отражающими процесс ингибирования:



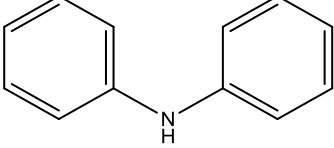
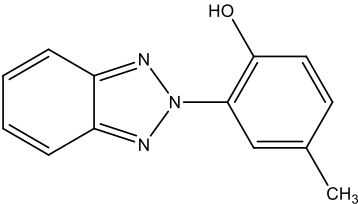
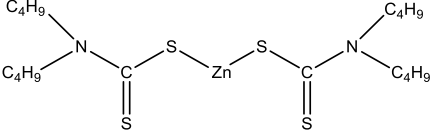
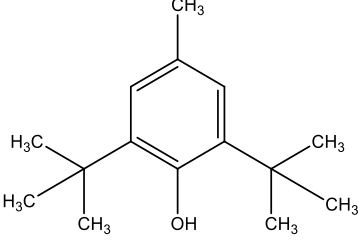


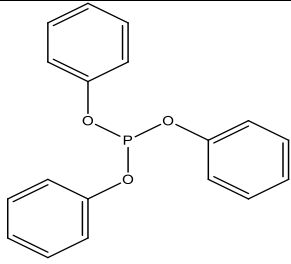

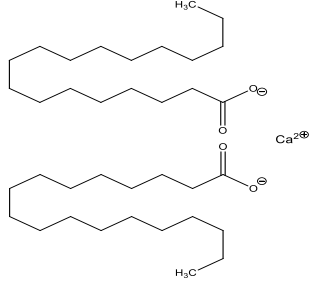
Взаимодействуя с RO_2' по реакции (1.13), стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление. Образующийся при этом радикал In' может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, давая молекулярные продукты. По реакции (1.17) гидропероксид разрушается. Эта реакция уменьшает скорость вырожденного разветвления цепей окисления и тем самым тормозит процесс.

Следовательно, введение стабилизаторов в резину, в том числе для морозостойких резин, стало необходимым шагом при их производстве, а также изделий из них для длительного сохранения начальных свойств. При этом стабилизаторы должны обладать высокой эффективностью, хорошей растворимостью в каучуках, нелетучестью, нетоксичностью, термической и химической стабильностью [44, 58, 87, 88]. Эффективность действия стабилизаторов, как правило, возрастает с увеличением их содержания в каучуке или резиновой смеси. Вместе с тем для большинства стабилизаторов характерно наличие оптимальной концентрации, превышение которой не приводит к дальнейшему повышению эффективности, а в ряде случаев может даже вызвать её снижение. Выбор оптимального содержания стабилизатора осуществляется с учетом условий эксплуатации резиновых изделий и экономической целесообразности. Обычно количество стабилизаторов, вводимых на стадии синтеза каучука, составляет 1–2 мас. %, а добавляемых непосредственно в резиновые смеси – от 0,5 до 5 мас. % в зависимости от назначения материала [83].

По химическому строению стабилизаторы подразделяют на семь основных классов (табл. 1.2) [83, 85, 89, 90].

Таблица 1.2 – Классы стабилизаторов по химическому строению [83, 85, 89, 90]

Классы	Структура	Представитель
Производные ароматических аминов	Содержат атом азота, связанный с ароматическим ядром	 <p>Дифениламин</p>
Гетероциклические азотсодержащие соединения	Характеризуется наличием гидрохинолинового, бензтриазольного или бензимидазольного циклов, связанных с ароматическим ядром	 <p>2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензтриазол</p>
Производные тиокарбамида и дитиокарбаминовой кислоты	Характеризуются наличием группировки $-C(=S)N<$	 <p>дибутилдитиокарбомат цинка</p>
Производные фенолов	Характеризуются наличием в молекуле одной или нескольких пространственно-затрудненных гидроксильных групп	 <p>2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол</p>

Фосфорсодержащие соединения	Характеризуются наличием атомов фосфора, связанных с группировкой –O-Ar	 <p>трифенилфосфит</p>
Тио(диалкил)пропионаты	Характеризуются наличием атома серы, связанного с группировкой –CH ₂ -CH ₂ -COOR	 <p>Дистеарилтиодипропионат</p>
Металлсодержащие соединения	Соли органических и неорганических кислот, оловоорганические соединения	 <p>Стеарат кальция</p>

При всем структурном и функциональном многообразии известных стабилизаторов наиболее эффективными ингибиторами антирадикального действия являются на сегодняшний день ароматические вторичные амины и производные алкилированных фенолов [91]. Указанные соединения относятся к классу первичных стабилизаторов. Их механизм защиты основан на наличии активного атома водорода (N–H; O–H), который способен дезактивировать пероксидные радикалы, препятствуя тем самым развитию цепных окислительных процессов. При этом радикал стабилизатора должен обладать достаточной стабильностью, чтобы не инициировать образование новых свободных радикалов [92].

Аминные стабилизаторы

Для повышения устойчивости каучуков и РТИ к деструкции традиционно используются аминные стабилизаторы, среди которых наибольшей ингибирующей активностью обладают вторичные ароматические амины. Однако их широкое применение ограничено высокой токсичностью и выраженным окрашивающим эффектом, что делает их пригодным преимущественно для темных резин [44]. В свою очередь, первичные ароматические амины характеризуются более низкой антиокислительной эффективностью. Обладая свойствами сильных оснований, при вулканизации они вступают во взаимодействие с ускорителями вулканизации (тиазолами, тиурамами и дитиокарбоматами), что провоцирует преждевременную подвулканизацию резиновых смесей в процессе их переработки [44].

Механизмы ингибирующего действия вторичных ариламинов и фенольных антиоксидантов имеют общую природу, основанную на обрыве цепных реакций окисления, что детально описано в работах [84, 93]. Эффективность аминов как стабилизаторов обусловлена их способностью отдавать атом водорода аминной группы при взаимодействии с активными полимерными радикалами, образующимися в процессе термического или фотохимического распада гидропероксидов. Реакционная способность данных соединений, а также термодинамическая стабильность формирующихся при этом свободных радикалов стабилизатора напрямую определяются их химической структурой и наличием соответствующих заместителей [93–95].

Типичный механизм взаимодействия с пероксидными радикалами на примере N,N'-дифенил-пара-фенилендиамина включает последовательное образование аминильных радикалов и их последующее превращение в стабильные хиноидные структуры (рис. 1.2) [84].

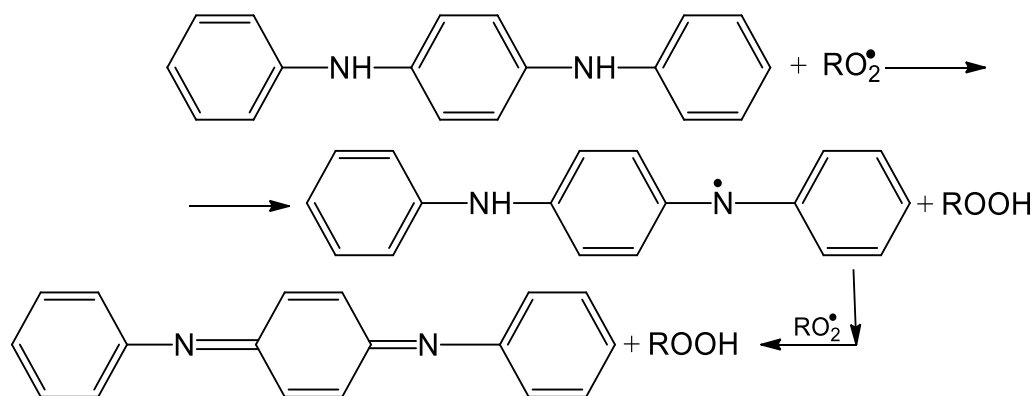


Рисунок 1.2 – Механизм реакции N,N'-дифенил-пара-фенилендиамина с RO_2^\bullet [84]

Аминильный радикал вступает в реакцию с еще одним активным радикалом полимера или подвергается диспропорционированию [93], что приводит к образованию хинондииминов – соединений, ответственных за специфическое окрашивание резин, но при этом обладающих пролонгированным защитным действием.

Наиболее востребованными в российской и зарубежной промышленности остаются производные пара-фенилендиамина (PPD). Эффективность действия данных соединений в эластомерных матрицах определяется их реакционной способностью, растворимостью и коэффициентом диффузии в каучуках [96].

В зависимости от химического строения заместителей у атома азота, выделяют три основных типа группы PPD [11, 96]:

– N,N'-диалкил-*n*-фенилендиамины: характеризуются наличием длинных алкильных радикалов (C_6 и выше). Как правило, это жидкие продукты, представителями которых являются марки 77PPD (MB-305) и 88PPD (MB-332).

– N-алкил-N'-арил-*n*-фенилендиамины: системы со смешанными заместителями, сочетающие свойства алкильных и арильных групп. К наиболее распространенным промышленным маркам относятся IPPD (MB-226) и 6PPD (MB-268).

– N,N'-диарил-*n*-фенилендиамины: соединения, содержащие ароматические радикалы. Примером служит Вингстей 100 (MB-274), представляющий собой смесь

дифенил-и-фенилендиамина (DPPD), фенилтолил-п-фенилендиамина (DTPD) и дитолил-п-фенилендиамина (DTPD).

В производстве РТИ и шин наиболее востребованным и массовым стабилизатором является 6PPD. Его преимущество заключается в многофункциональности: он одновременно выступает эффективным антиоксидантом, антиозонантом и противоутомителем, защищая резины как при статических, так и при интенсивных динамических нагрузках [11]. Он вытеснил IPPD из шинных резин благодаря меньшим «физическим» потерям (испарению, вымыванию) [97], что связано с разницей их молекулярных масс и коэффициентов диффузии в резинах [98]. Основным недостатком аминных стабилизаторов является их высокая токсичность.

Пространственно-затрудненные фенольные стабилизаторы

Ведущие позиции среди современных ингибиторов свободно-радикального окисления занимают стабилизаторы фенольного типа: в последние годы на их долю приходится более 50 % мирового рынка стабилизаторов для пластмасс и ~30 % для резин и каучуков [99]. Наиболее эффективным функциональным действием среди фенолов, в особенности антиокислительным, обладают пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ). Данные соединения представляют собой натуральные или синтетические органические соединения ароматического ряда, у которых к бензольному кольцу помимо гидроксильных групп в орто-положении присоединены две объемные алкильные или терпеновые группы [100, 101]. Особенности строения ПЗФ обуславливают их способность легко взаимодействовать с различными свободными радикалами (гидроксильными, пероксильными, супероксидными анион-радикалом), нейтрализуя их и образуя при этом феноксильные радикалы, которые являются малореакционноспособными по отношению к другим радикалам и молекулам [102].

К преимуществам ПЗФ относятся их низкая токсичность, нелетучесть, полифункциональность [44] и эффективность при малых концентрациях. Кроме того, в отличие от аминных стабилизаторов, исключают риск образования

канцерогенных нитрозоаминов, что обеспечивает существенные экологические преимущества при их производстве и применении [103, 104].

Механизм действия фенольных стабилизаторов с пероксидными радикалами достаточно хорошо изучен и подробно описан в литературе [84, 101, 105–107]. Антиоксидантные свойства ПЗФ обусловлены наличием в их структуре гидроксильных групп, образующих сопряженную систему со связями ароматического кольца, что обеспечивает способность легко взаимодействовать со свободными радикалами и нейтрализовать их с образованием слабо реакционноспособных феноксильных радикалов [106, 108]. Схематично процесс можно представить следующим образом (рис. 1.3): фенольный стабилизатор взаимодействует с пероксидным радикалом, после чего второй радикал «заходит в хвосты» к ингибитору и переводит фенольную структуру в хинон.

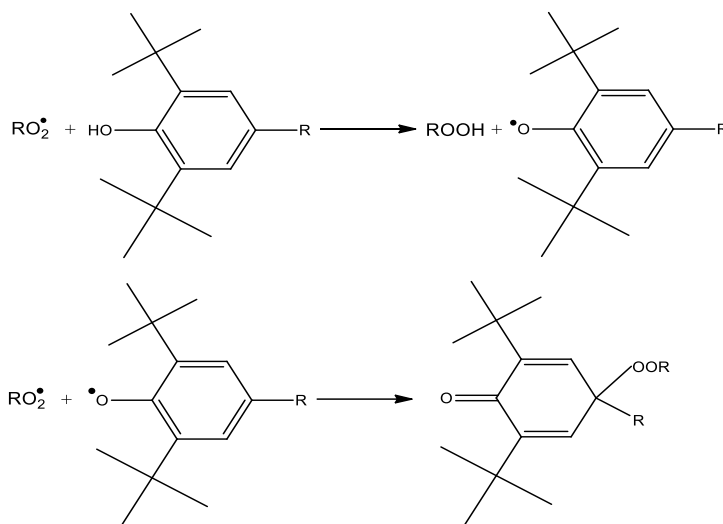


Рисунок 1.3 – Схема образования производных хинона при радикальном окислении фенольных стабилизаторов [84, 107]

Высокая эффективность фенольных стабилизаторов также обусловлена стабильностью образующегося феноксильного радикала ($ArO\cdot$), которая определяется совокупностью термодинамических и кинетических факторов [109]. Термодинамическая устойчивость связана с низкой энергией превращения фенола ($ArOH$) в феноксильный радикал ($ArO\cdot$) и делокализацией спиновой плотности неспаренного электрона по ароматическому кольцу. Кинетическая стабильность $ArO\cdot$ возникает при наличии в ароматическом кольце заместителей, создающих

стерические препятствия в положения 2,4,6 концентрирующих плотность неспаренного электрона. С увеличением пространственного объема заместителей, особенно в орто-положениях, кинетическая устойчивость $\text{ArO}\cdot$ возрастает, что повышает и ингибирующую активность соответствующих фенолов (ArOH) [99, 110]. Определяющую роль играют строение о-алкильных групп и характер заместителя, причем присутствие стерически затрудненной группы, такой как трет-бутил, рядом с фенольной гидроксильной группой обеспечивает высокую эффективность [99, 111]. Электродонорные заместители, смещая электронную плотность от себя, уменьшают полярность связи и тем самым повышают антиоксидантную активность, тогда как электроакцепторные заместители её снижают, поэтому такие фенолы практически не применяются [106]. Определенное влияние на активность фенолов в реакции (1.13) оказывают водородные связи, образующиеся с участием фенольного гидроксида. Исследования [105] показывают, что участие водорода ОН-группы в водородной связи снижает антиокислительную активность фенолов, в то время как вовлечение кислорода той же группы в качестве акцептора протона, напротив, способствует её росту. В связи с этим введение объемных заместителей в пара-положение является стратегически предпочтительным: это минимизирует вероятность нежелательных межмолекулярных взаимодействий и оптимизирует реакционную способность фенольных стабилизаторов.

Перспективными отечественными разработками в этой области являются стабилизаторы на основе 2-третбутилфенола и его производных, созданные в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН: СО-3, СО-4, ТАБ, Бензон-П, Стафен, Каликсарен [112]. Данные соединения предназначены для термо- и светостабилизации широкого круга полимеров, включая резины и обладают уникальным сочетанием полезных свойств: нетоксичны (относятся к III-IV классам опасности по ГОСТ 12.1007.76), не окрашивают полимерные материалы, полифункциональны, практически нелетучи и термостабильны при температурах выше 250 °С, в смесях с амино- и серосодержащими стабилизаторами проявляют синергизм [113].

Эффективность стабилизаторов СО-3, СО-4 и Стафен подтверждена в ходе климатических испытаний различных полимерных матриц. Так, исследования резин на БНКС-18 в экстремальных климатических условиях Республики Саха (Якутия) показали высокую ингибирующую способность СО-3, СО-4 и Стафена как на открытом воздухе, так и в агрессивных средах [114]. Аналогичные результаты получены для композиций на основе полиэтилена марки 273-83 [115]: введение стабилизаторов в количестве 0,3–0,5 мас. % обеспечивает сохранность физико-механических характеристик неокрашенного полимерного материала в условиях непрерывной экспозиции в течение 9–12 мес.

Таким образом, развитие исследований в направлении создания морозостойких эластомеров для арктического применения остается приоритетной задачей. Несмотря на перспективность отечественных стабилизаторов СО-3, СО-4 и Стафена, их эффективность изучена недостаточно, что обуславливает актуальность проведения углубленных испытаний. Систематизация данных об их ингибирующей способности позволит успешно решить задачу импортозамещения, обеспечив существенное снижение себестоимости продукции при сохранении высокого уровня эксплуатационных характеристик.

1.3 Анализ российского рынка ингредиентов для резиновых смесей

Успешная реализация рецептурно-технологических подходов к созданию морозостойких эластомеров, описанных в предыдущих разделах, невозможно без стабильного доступа к качественным сырьевым компонентам. В условиях текущей геополитической и экономической ситуации анализ ресурсного потенциала российского рынка ингредиентов для резинотехнических изделий приобретает особую актуальность.

В Российской Федерации, как одном из крупнейших производителей и потребителей резиновых изделий, наблюдается динамичное развитие рынка ингредиентов, многие из которых внедряются для расширения функциональных возможностей резиновых смесей. В 2024 году объем российского рынка оценивался в 253,7 млн долл. США. Согласно прогнозам, к 2032 году он достигнет

345,6 млн долл., что соответствует темпу роста (CAGR)¹ на уровне 4,1 %. Основными факторами рыночного роста выступают: восстановление и развитие автомобилестроения, государственная политика импортозамещения и реализация масштабных инфраструктурных проектов [116].

Анализ текущего состояния российского рынка показал, что производство резиновых смесей развито шире, чем синтез каучуков. Крупнейшими производителями в этой области являются: АО «КВАРТ» (Казань), ООО «Уральский завод РТИ» (Екатеринбург), ООО «НИИЭМИ» (Москва), ОАО «Завод РТИ» (Ростов-на-Дону), АО «Ярославский завод РТИ» (Ярославль), АО «Волжскрезинотехника» (Волжский), ОАО «Курскрезинотехника» (Курск) и др.

Российский рынок ингредиентов характеризуется высокой степенью концентрации в сегменте каучуков и технического углерода (ТУ). Сырьевая база синтетических каучуков в РФ представлена мощными нефтехимическими комплексами, среди которых ключевую роль играют ПАО «Нижекамскнефтехим» (Нижекамск), АО «Воронежсинтезкаучук» (Воронеж), ООО «Тольяттикаучук» (Тольятти), АО «Красноярский завод синтетического каучука» (Красноярск) и АО «Омский каучук» (Омск). Научно-производственный потенциал отрасли поддерживается АО «Стерлитамакский нефтехимический завод» (Стерлитамак), ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука» (Ефремов), ПАО «Уфаоргсинтез» (Уфа), НТЦ «РЕЗИНА» (Подольск) и ФГБУ «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (Санкт-Петербург). На сегодняшний день на этих предприятиях выпускается широкий ассортимент каучуков: от каучуков общего назначения (СКД, СКИ, СК(М)С/ДССК) до специальных (БНКС/СКН, БК, СКБ, СКТ, ФСК, СКФ, СКУ, СКЭХГ-СТ, СКЭП(Т), критически важных для эксплуатации в экстремальных условиях. Разнообразие представленного ассортимента обеспечивает фундамент для эффективной реализации стратегий

¹ CAGR (Compound Annual Growth Rate) – совокупный среднегодовой темп роста, выраженный в процентах.

импортозамещения и открывает возможности для создания эластомерных материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Важнейшим компонентом, определяющим эксплуатационные свойства эластомерных материалов, является технический углерод – высокотехнологичный продукт нефтехимического синтеза. Он традиционно применяется не только в качестве усиливающего наполнителя, но и как эффективный структурирующий агент, позволяющий значительно снизить себестоимость РТИ за счет замещения части дорогостоящего каучука без потери физико-механических характеристик.

Российская Федерация сохраняет статус одного из мировых лидеров в производстве ТУ, наряду с такими странами, как США, Германия и Япония [117]. На внутреннем рынке крупнотоннажный выпуск продукции обеспечивают ведущие отраслевые предприятия: ООО «Омсктехуглерод» (Омск), АО «Ярославский технический углерод имени В.Ю. Орлова» (Ярославль), АО «Нижекамсктехуглерод» (Нижекамск), ОАО «Волгоградский завод технического углерода» (Волгоград) и др. Современные производственные мощности отечественных площадок позволяют выпускать широкий ассортимент марок, соответствующих как международным стандартам (ASTM D1765), так и межгосударственным стандартам (ГОСТ 7885):

- по ASTM: N120, N121, N220, N234, N299, N326, N330, N339, N347, N375, N539, N550, N650, N660, N683, N754, N762, N772, N774.
- по ГОСТ: П245, П324, П514, П803, Т900, П701, П705.
- по ТУ: Р355, Р365.

Продукция отечественных заводов не только полностью закрывает внутренние потребности, но и является экспортно-ориентированной.

Неотъемлемым компонентом морозостойких резин являются пластификаторы, содержание которых в рецептурах специального назначения достигает до 30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [13, 56, 58]. В настоящее время около 90 % мирового и отечественного рынка занимают сложноэфирные пластификаторы. Основной объем выпуска представлен диэфирами: фталатами, себацинатами и адипинатами. В Российской Федерации производство данных

пластификаторов локализовано на крупных нефтехимических комплексах и специализированных предприятиях, таких как АО «СИБУР-Химпром» (Пермь), ООО «Рошальский завод пластификаторов» (Рошаль) и ООО «Газпром нефтехим Салават» (Салават). Ассортимент выпускаемой продукции включает широкую линейку соединений:

- Фталаты: диоктилтерефталат (ДОТФ), диизононилфталат (ДИНФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДФБ), диизобутилфталат (ДИБФ) и диметилфталат (ДМФ).
- Адипинаты: диоктиладипинат (ДОА), диизонониладипинат (ДИНА) и дибутоксидиладипинат (ДБЭА).
- Себацинаты: диоктилсебацинат (ДОС), дибутилсебацинат (ДБС).
- Специальные: триоктилтримеллитат (ТОТМ).

Наличие развитого отечественного производства пластификаторов различных классов позволяет гибко регулировать низкотемпературные свойства и технологическую надежность резинотехнических изделий.

Важным сегментом рынка являются ингредиенты специального назначения, к которым относятся вулканизирующие агенты, активаторы и ускорители вулканизации, мягчители, антиоксиданты и другие добавки. Собственное производство этих компонентов в РФ развито слабо, вследствие чего основная доля рынка обеспечивается импортными поставками. Частичное производство вулканизирующего агента, активаторов и ускорителей вулканизации, мягчителей осуществляется на ряде отечественных предприятий, среди которых АО «Михайловский завод химических реактивов» (Барнаул), ООО «Челябинский химический завод «ОКСИД»» (Челябинск), ООО «Компонент-Реактив» (Москва), ООО «Каспийгаз» (Астрахань), ЗАО «Сера» (Оренбург), ООО ТК «Серапром» (Уфа), ООО «Группа АГРОС» (Стерлитамак), ПАО «Химпром» (Новочебоксарск) и др. При этом наиболее критичная зависимость от импорта сохраняется в сегменте ускорителей вулканизации, что требует особого внимания в рамках стратегии импортозамещения.

Мировой рынок антиоксидантов насчитывает более 100 крупных поставщиков. Производство антиоксидантов фенольного типа в России, в отличие от многих других специальных ингредиентов, развито достаточно хорошо, что обеспечивает существенно более низкую зависимость от импорта. Однако ситуация с производством наиболее востребованных аминных антиоксидантов – БРРР, ИРРР – в России на текущий момент остается проблемной.

Следует отметить, что ингредиенты вулканизирующей группы и антиоксиданты в полимерные композиты, в том числе резиновые смеси, вводятся в малых количествах (не более 5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера), поэтому их производство может быть успешно налажено на предприятиях малотоннажной химии. В настоящее время реализуется План мероприятий ("дорожной карты") по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года (Распоряжение Правительства РФ от 15 декабря 2017 года N 2834-р), что сможет решить проблему производства этих важных ингредиентов резиновой смесей. В связи с этим, исследователи должны следить за рынком продуктов малотоннажной химии, обосновывать их эффективность и внедрять в производство РТИ.

1.4 Агрессивные факторы арктического климата и их воздействие на эксплуатационные характеристики резинотехнических изделий

Арктическая зона Российской Федерации (АЗРФ) представляет собой приоритетную геостратегическую территорию, обладающую ключевым значением для обеспечения национальной безопасности, освоения природных ресурсов и устойчивого социально-экономического развития страны в экстремальных условиях высоких широт [118, 119]. Территория АЗРФ располагается преимущественно в Арктическом и Субарктическом климатических поясах (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Климатические пояса Арктической зоны Российской Федерации [120]: Арктический пояс: I₁ – Внутриарктическая область, I₂ – Атлантическая область, I₃ – Сибирская область, I₄ – Тихоокеанская область; Субарктический пояс: II₂ – Атлантическая область, II₃ – Сибирская область, II₄ – Тихоокеанская область; Умеренный пояс: III₂ – Атлантико-арктическая область, III₃ – Континентальная западно-сибирская область

Согласно Указу Президента РФ от 2 мая 2014 года №296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации», к Арктической зоне отнесены административные образования 9 регионов, в том числе 13 муниципальных образований Республики (Саха) Якутия: Абыйский, Аллаиховский, Анабарский, Булунский, Верхнеколымский, Верхоянский, Жиганский, Момский, Нижнеколымский, Оленекский, Среднеколымский, Усть-Янский, Эвено-Бытантайский районы.

Климат данной территории, и в Якутии, в частности, характеризуется не просто экстремально низкими температурами, а комплексом взаимосвязанных факторов, создающих крайне агрессивную среду для полимерных материалов, включая резины. Согласно [121], отличительной чертой региона является резко

континентальный и засушливый климат с продолжительной малоснежной зимой и коротким засушливым летом. Зимой здесь преобладает антициклонный режим погоды при частых вторжениях арктических воздушных масс, тогда как летом, благодаря высокой прозрачности и сухости воздуха, территория получает значительное количество солнечной радиации. Важным компонентом климатической системы выступает влажность воздуха, теснейшим образом связанная с процессами испарения, образования туманов и облаков, выпадения осадков и осаднения росы или инея. На территории Якутии, где продолжительность зимы составляет от 6 до 8 месяцев, до 30–50 % годовых осадков выпадает в твердом виде [121]. В сочетании с высокой относительной влажностью в межсезонье и температурными колебаниями это обуславливает интенсивное обледенение поверхностей и накопление снежно-ледяных масс, оказывающих дополнительную деструктивную нагрузку на РТИ.

Основным определяющим фактором для работоспособности РТИ является температура, которая в континентальных районах Арктики и Субарктики может опускаться до минус 60 °С и ниже. Однако согласно актуальным исследованиям [122, 123] наиболее деструктивное воздействие оказывают не экстремальные минимумы, а значительные суточные и сезонные перепады с циклическими переходами через 0 °С. Такие колебания провоцируют развитие термических напряжений и инициируют циклы «замораживания-оттаивания», что неизбежно ведет к накоплению микродефектов в структуре эластомера. Ситуация осложняется интенсивным ветровым воздействием, многократно усиливающим охлаждение, а также высокой влажностью, способствующей обледенению поверхностей. В весенне-летний период ведущим деструктивным агентом выступает ультрафиолетовое излучение. Несмотря на низкое положение солнца, его интенсивность в Арктике возрастает за счет отражения от снежного и ледового покрова, что инициирует фотохимическую деструкцию и ускоряет старение материалов.

Перечисленные климатические факторы вызывают в эластомерах цепь необратимых физико-механических изменений. При низких температурах

ухудшается сегментальная подвижность макромолекул, замедляются релаксационные процессы, резина утрачивает способность к деформации, что критично для уплотнительных элементов [4]. Эти изменения также приводят к увеличению модуля потерь и жесткости материалов. Такое повышение жесткости резины при охлаждении особенно опасно в уплотнениях подвижных соединений, поскольку снижается ее способность следовать за неровностями сопрягаемой металлической поверхности. Параллельно с этим УФ-излучение провоцирует процессы деструкции, вызывая потерю эластичности и поверхностное растрескивание. Следствием этих процессов становится: нарушение герметичности уплотнения, уменьшение прочности материала, разрушение (отрыв) рабочих кромок уплотнителей в момент страгивания, деструкция эластомера и снижение механических свойств [3, 8, 124].

Исследования Н.Н. Петровой, М.Д. Соколовой, А.Ф. Федоровой, М.Л. Давыдовой М.Л., В.В. Портнягиной, Н.В. Шадринова и других ученых [6, 30, 125, 126] в области натуральных испытаний сформировали глубокое понимание того, как ведут себя эластомерные материалы в условиях сурового климата и контакта с агрессивными средами. Тем не менее, вопрос разработки РТИ с заданным комплексом высоких эксплуатационных свойств (морозо-, масло-, и износостойкостью) остается открытым. Поиск новых подходов к повышению их надежности и долговечности по-прежнему является одной из приоритетных задач материаловедения.

1.5 Выводы по главе 1

1. Анализ современного состояния науки показывает, что, несмотря на имеющийся научно-технологический задел, разработка морозостойких эластомеров для уплотнительных элементов в связи с активным освоением Арктической зоны остается приоритетной задачей. Потребность в повышении эксплуатационного ресурса техники и ужесточение требований к надежности РТИ обуславливают необходимость поиска новых материалов и рецептурных подходов.

2. Анализ литературных и патентных источников указывает на высокий потенциал эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 как основы для создания морозостойких резин уплотнительного назначения. Однако реализация его эксплуатационных преимуществ требует системного подхода к рецептуростроению. В связи с этим детальное изучение влияния вулканизирующей системы, пластификаторов, активного наполнителя и стабилизаторов на свойства резин на основе Hydrin T6000 определяет цель и актуальность настоящей работы.

3. Применение традиционных низкомолекулярных пластификаторов ограничено их низкой устойчивостью к вымыванию агрессивными средами, что обуславливает необходимость внедрения технологии предварительного набухания каучука как альтернативного решения проблемы миграции пластификатора.

4. Анализ современного состояния российского рынка ингредиентов для резинотехнической промышленности свидетельствует о наличии достаточно развитой сырьевой базы, что создает необходимый фундамент для разработки перспективных морозостойких эластомеров. Наличие локализованных производств ключевых ингредиентов не только обеспечивает независимость от импорта, но и гарантирует стабильность свойств материалов при их промышленном внедрении. Систематизация данных об эффективности отечественных стабилизаторов позволит не только обеспечить стабильность эксплуатационных свойств резин, но и реализовать стратегию импортозамещения с существенным снижением себестоимости продукции.

5. Арктическая зона России выступает не только как территория стратегического развития, но и как естественная испытательная база для оценки работоспособности материалов в экстремальных условиях. Деструктивное воздействие комплекса климатических факторов диктует необходимость разработки специальных рецептур РТИ. При этом определяющим этапом верификации эксплуатационных характеристик остаются натурные испытания, т.к. лабораторные методы не позволяют в полной мере моделировать синергетический эффект факторов реальной арктической среды.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Эпихлоргидриновый каучук марки Hydrin T6000 (Zeon Chemicals L.P., Япония) – тройной сополимер эпихлоргидрина (ЭХГ – 12,4 %), оксида пропилена (ОП – 83,7 %) и аллилглицидилового эфира (АГЭ – 3,9 %), содержание хлора составляет 8 % [48]. Hydrin T6000 обладает системой структурирования, которая обеспечивает хорошие динамические свойства эластомера в диапазоне температур от минус 60 до плюс 125 °С. Он также обладает хорошей масло-, бензо-, озono-, тепло-, морозостойкостью и высокой эластичностью [9–11]. Структурная формула Hydrin T6000 представлена на рисунке 2.1.

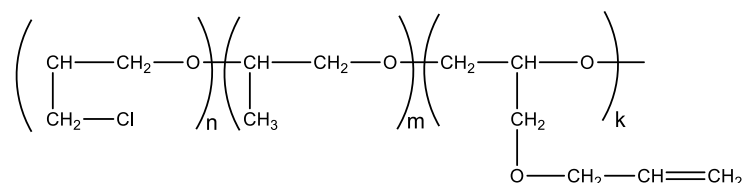


Рисунок 2.1 – Структурная формула эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 [11]

Температура стеклования Hydrin T6000, зависящая как от состава, так и от строения макромолекулы, определенная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) составляет минус 57,7 °С, термограмма каучука представлена на рисунке 2.2.

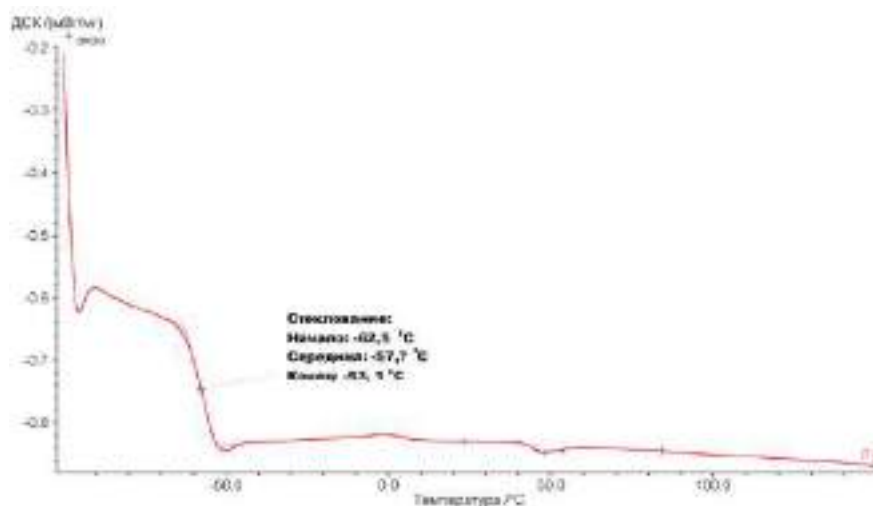
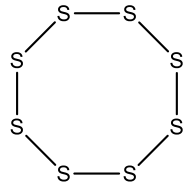
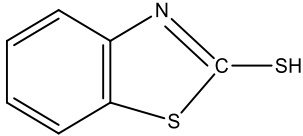
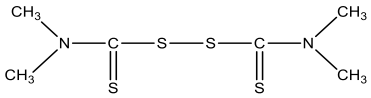
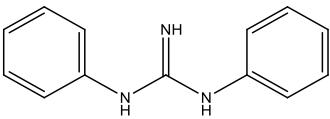
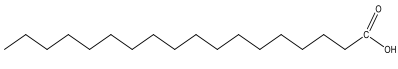
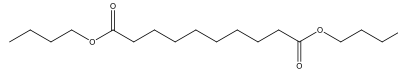
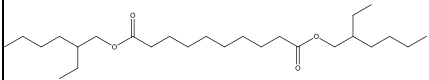


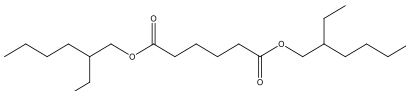
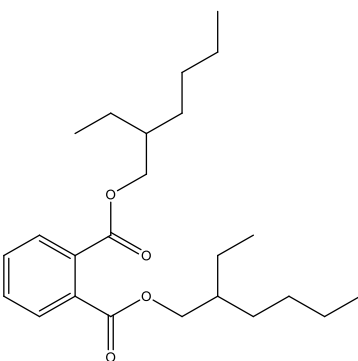
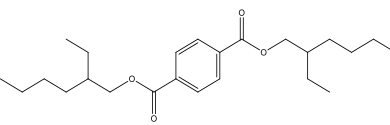
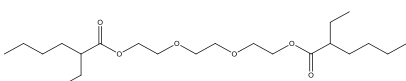
Рисунок 2.2 – Термограмма ДСК ЭХГК марки Hydrin T6000

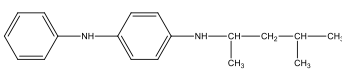
В состав резиновых смесей, кроме каучука, входили следующие ингредиенты, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Ингредиенты резиновых смесей

Ингредиенты	CAS	Структурная формула	Основные характеристики
Вулканизирующий агент			
Сера	7704-34-9		Прозрачные желтые кристаллы, $T_{пл} = 113\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 2,07\text{ г/см}^3$
Ускорители вулканизации			
2-меркаптобензотиазол (МБТ, каптакс)	149-30-4		Светло-желтый порошок, $T_{пл} = 170\text{--}179\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $1,41\text{ г/см}^3$
Тетраметилтиурам-дисульфид (ТМТД, тиурам)	137-26-8		Порошок белого цвета со слегка сероватым или желтоватым оттенком, $T_{пл} = 103\text{--}114\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $1,40\text{ г/см}^3$
N,N'-Дифенилгуанидин (ДФГ)	102-06-7		Порошок белого цвета, $T_{пл} = 144\text{--}149\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $1,13\text{ г/см}^3$
Активаторы вулканизации			
Оксид цинка	1314-13-2	$\text{Zn}=\text{O}$	Белый порошок, массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO не менее 99,7 %, плотность $5,47\text{--}5,66\text{ г/см}^3$
Оксид магния	1309-48-4	$\text{Mg}=\text{O}$	Белый порошок с активностью не менее 75 мг-экв/100г,

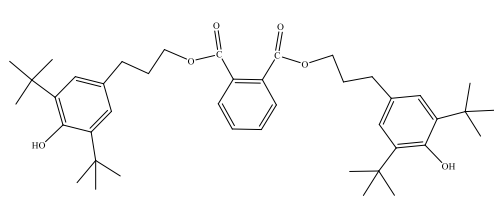
			плотность 3,20–3,70 г/см ³
Наполнители			
Технический углерод N774	1333-86-4		Размер частиц 100–124 нм, удельная поверхность 30 м ² /г, йодное число 29 г/кг, насыпная плотность 490±25 кг/м ³
Технический углерод N330			Размер частиц 28–36 нм, удельная поверхность 78 м ² /г, йодное число 82 г/кг, насыпная плотность 380 кг/м ³
Мягчитель			
Стеариновая кислота	57-11-4		Хлопья, порошок белого со слегка желтоватым оттенком, T _{заст} = 65 °С, плотность 0,85–0,99 г/см ³
Пластификаторы			
Дибутилсебацат (ДБС)	109-43-3		Прозрачная жидкость, плотность при 20 °С 0,934–0,938 г/см ³ , вязкость при 25 °С 7–11 мПа·с, T _{вспышки} не ниже 183 °С, T _{заст} - 12 °С, молярная масса 314,46 г/моль
Диоктилсебацат (ДОС)	122-62-3		Прозрачная бесцветная жидкость, плотность при 20 °С 0,9136 г/см ³ , вязкость при 25 °С 17,48, T _{вспышки} 238

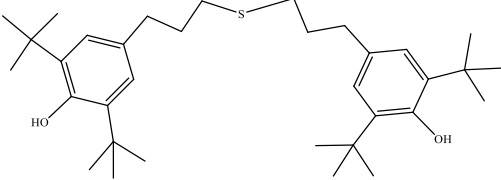
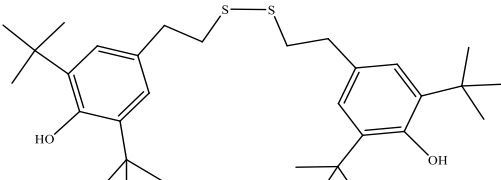
			°С, $T_{\text{заст}} < -60$ °С, молярная масса 426,67 г/моль
Диоктиладипинат (ДОА)	103-23-1		Прозрачная бесцветная жидкость, плотность при 20 °С 0,9248 г/см ³ , вязкость при 25 °С 11,35 мПа·с, $T_{\text{вспышки}} 206$ °С, $T_{\text{заст}} < -60$ °С, молярная масса 370,57 г/моль
Диоктилфталат (ДОФ)	117-81-7		Прозрачная бесцветная жидкость, плотность при 20 °С 0,984 г/см ³ , вязкость при 25 °С 80-85 мПа·с, $T_{\text{вспышки}}$ не ниже 205 °С, $T_{\text{заст}} -50$ °С, молярная масса 390,56 г/моль
Диоктилтерефталат (ДОТФ)	6422-86-2		Прозрачная бесцветная жидкость, плотность при 20 °С 0,9813 г/см ³ , вязкость при 25 °С 60-80 мПа·с, $T_{\text{вспышки}} 228$ °С, $T_{\text{заст}} -48$ °С, молярная масса 390,56 г/моль
Триэтиленгликоль- ди-(2- этилгексаноат) (3G8)	94-28-0		Прозрачная бесцветная жидкость, плотность при 20 °С 0,97 г/см ³ , вязкость при 25 °С 13,28 мПа·с, $T_{\text{вспышки}} 214$ °С,

			$T_{\text{заст}} < -60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, молярная масса 402,57 г/моль
Стабилизатор			
N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилдиамин (6PPD)	793-24-8		Темно-фиолетовые гранулы или хлопья, $T_{\text{пл}} \text{ (мин)} 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{замерз}} \text{ (мин)} \geq 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, чистота $\geq 96 \%$, молярная масса 273 г/моль

В качестве стабилизаторов впервые были использованы пространственно-затрудненные фенолы опытного производства Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НИОХ СО РАН). Стабилизаторы обладают уникальным сочетанием таких свойств, как нетоксичность, полифункциональность, практически нелетучи и термостабильны при температурах выше $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в смесях с амино- и серосодержащими стабилизаторами проявляют синергизм (табл. 2.2) [112, 113].

Таблица 2.2 – Пространственно-затрудненные фенольные стабилизаторы

Химическое название	Структурная формула	Основные характеристики
Стафен Бис-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]фталат (фенозан-43)		Розовый кристаллический порошок, $T_{\text{пл}}$ не ниже $99\text{--}101 \text{ }^{\circ}\text{C}$, массовая доля основного вещества не менее 96% , массовая доля «монофталата» не более $0,4 \%$, молярная масса 658 г/моль

<p>СО-3</p> <p>Бис-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]сульфид</p>		<p>Белый кристаллический порошок, $T_{пл}$ не ниже $66\text{ }^{\circ}\text{C}$, массовая доля основного вещества не ниже 95 %, молярная масса 526 г/моль</p>
<p>СО-4</p> <p>Бис-[3-(3,5-ди-(1,1-диметилэтил)-4-гидроксифенил)пропил]дисульфид</p>		<p>Белый или желтоватый кристаллический порошок, $T_{пл}$ не ниже $103\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$, массовая доля основного вещества не менее 96 %, молярная масса 530 г/моль</p>

2.2 Характеристики рабочих сред

Нефть Талаканского месторождения как модель для исследования влияния многокомпонентных углеводородных сред на свойства резин. По своим техническим характеристикам относится к марке Brent и обладает уникальной особенностью: ее температура застывания равна минус $48\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нефть Талаканского месторождения является легкой (плотность при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 842 кг/м^3) и малосернистой (содержание серы 0,5 % мас.) [127]. При $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ кинематическая вязкость нефти составляет $7,3\text{ мм}^2/\text{с}$ [6].

Индустриальное масло И-50А – входит в группу масел без присадок, неполярный растворитель, дистиллятное масло или смесь остаточного и дистиллятного нефтяных масел, полученных из сернистых и малосернистых нефтей селективной очистки [128]. Обладает высокими показателями вязкости и температуры вспышки. Кинематическая вязкость масла при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $62\text{ мм}^2/\text{с}$ [129], температура застывания не выше минус $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура вспышки, определяемая в открытом тигле не ниже $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ [130]. Применяется в качестве

рабочих жидкостей в гидросистемах промышленного оборудования, строительного дорожных машин, автоматических линий, прессов, для смазывания легко- и средненагруженных зубчатых передач, направляющих качения и скольжения станков [128].

Стандартная жидкость СЖР-3 – смесь углеводородов различного гомологического ряда, дистиллятный продукт глубокой очистки (сернокислотной, адсорбционной) малопарафинистой нефти. Кинетическая вязкость при 98,9 °С 33 ± 1 мм²/с, температура вспышки среды в открытом тигле не ниже 160 °С, анилиновая точка $70 \pm 1,0$ °С [131]. Применяется как стандартная углеводородная среда при определении свойств резин и резинотехнических изделий.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Методика определения вулканизационных характеристик резиновых смесей

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводилось на безроторном анализаторе перерабатываемости резин RPA 2000 фирмы Alpha Technologies (США) по ГОСТ Р 54547-2011 [132] при частоте 1,7 Гц и амплитуде деформации 6,98 % в режимах: 155 °С в течение 20 минут и 170 °С в течение 180 минут.

Образец испытуемой резиновой смеси помещают в камеру прибора и выдерживают при повышенной температуре. Камера образуется двумя полуформами, одна из которых колеблется с небольшой угловой амплитудой. Это вызывает в образце синусоидальную переменную деформацию кручения и синусоидальный сдвиговый крутящий момент, который зависит от жесткости (модуля сдвига) резиновой смеси.

Жесткость образца возрастает по мере вулканизации резиновой смеси. Испытание считают законченным, когда зарегистрированный крутящий момент возрастает до максимального или постоянного значения, или истечет предварительно заданная продолжительность испытания. Кривая, представляющая крутящий момент, измеренный при максимальной деформации в одном

направлении колебательного цикла, автоматически записывается как функция времени.

Основными показателями, характеризующими процесс вулканизации резиновых смесей, являются: M_H – максимальный крутящий момент, M_L – минимальный крутящий момент, t_{10} – время начала подвулканизации; t_{90} – время достижения 90 % от полной вулканизации и R_v – индекс скорость вулканизации, который вычисляют по формуле:

$$R_v = \frac{100}{t_{90} - t_s}. \quad (2.1)$$

Относительная погрешность составляет ± 1 %. Для данного метода испытаний не существует эталонных значений, поэтому систематическая погрешность не определяется.

2.3.2 Методика определения вязкоупругих характеристик резиновых смесей

Вязкоупругие характеристики резиновых смесей и вулканизатов определяли на безроторном анализаторе перерабатываемости резин RPA 2000 фирмы Alpha Technologies (США).

Исследуемые характеристики и режимы испытаний:

- динамические модули накопления G' , потерь G'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ вулканизатов после остывания до температуры 80 °С при изменении частоты от 1 до 120 СРМ, амплитуде деформации 6,975 %;
- динамическая вязкость при сдвиге (η') резиновых смесей при температуре 80 °С, частоте деформации 1,67 Гц, амплитуде деформации 6,975 %;
- комплексный динамический модуль (G_k , эффект Пейна), тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) резиновых смесей и вулканизатов при температуре 80 °С, частоте деформации 1,67 Гц, изменении частоты деформации от 1 % до 100 %.

2.3.3 Методика определения плотности цепей вулканизационной сетки

Плотность цепей вулканизационной сетки определялась по данным равновесного набухания вулканизатов. Прямоугольные образцы для испытаний (20 × 10 × 2 мм) готовились из резин, взвешивались на аналитических весах. Далее

образцы погружались на 24 часа в толуол или м-ксилол при температуре 30 °С. Набухшие образцы взвешиваются дважды: сразу после 24-часового набухания и после сушки в термошкафу при температуре 60 °С [44, 133–135].

Равновесная степень набухания полимера Q (максимум набухания), характеризующую предельное увеличение объема полимера при ограниченном набухании, выражают обычно в объемных единицах как число миллилитров растворителя, приходящееся на 1 см³ материала:

$$Q = \frac{\rho_k \cdot \left(\frac{P_{\text{наб}}}{P_{\text{нач}}} - 1 \right) + S}{\rho_p \cdot (F - S)}, \quad (2.2)$$

где ρ_k , ρ_p – плотность каучука и растворителя соответственно, г/см³; $P_{\text{нач}}$, $P_{\text{наб}}$ – масса исходного и набухшего образцов, г; S – доля растворимых компонентов в каучуке, т.е. отношение веса растворимых компонентов к начальному весу образца:

$$S = \frac{P_{\text{нач}} - P_{\text{выс}}}{P_{\text{нач}}}. \quad (2.3)$$

F – весовая доля каучука (рассчитывается по рецепту резины) вычисляется по уравнению:

$$F = \frac{100 \text{ масс.ч.}}{\text{сумма ингредиентов в рецепте, масс.ч.}}. \quad (2.4)$$

Объемную долю каучука в набухшем вулканизате определяют по формуле:

$$V_k = \frac{1}{1 + Q_{\text{равн}}}, \quad (2.5)$$

где $Q_{\text{равн}}$ – равновесная степень набухания.

Между средней молекулярной массой отрезка молекулярной цепи (M_c), заключенного между двумя поперечными связями и объемной долей каучука (V_k) существует следующая зависимость, называемая уравнением Флори-Ренера:

$$M_c = - \frac{\rho_k \cdot V_p \cdot (V_k^{\frac{1}{3}} - 0,5 \cdot V_k)}{V_k + \chi \cdot V_k^2 + 2,3 \lg(1 - V_k)}, \quad (2.6)$$

где M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями, г/моль; ρ_k – плотность каучука, г/см³; V_p – молярный объем растворителя, см³/моль (рассчитывается давлением веса одной грамм-молекулы растворителя на его плотность) (для толуола – 106,85 см³/моль); χ – константа взаимодействия полимер-растворитель (константа Хаггинса).

Величину χ для каждого образца вычисляют по формуле Крауса [133]:

$$\chi = 0,37 + 0,52V_k. \quad (2.7)$$

Концентрация поперечных связей, приходящихся на 1 см³ вулканизата, рассчитывается по формуле (см⁻³):

$$n_c = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot \rho_k}{M_c}. \quad (2.8)$$

Плотность поперечного сшивания (моль/см³):

$$\nu_c = \frac{\rho}{2 \cdot M_c}. \quad (2.9)$$

2.3.4 Методика определения упругопрочностных свойств при растяжении

Упругопрочностные свойства при растяжении (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при заданном удлинении) эластомеров определяли на испытательной машине «UTS-2К» производства Zwick GmbH&Co. KG (Германия) при скорости перемещения захвата 500 мм/мин при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 270-75 [136] лопатках типа 2, количество образцов – 3 для одной серии резин.

Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва, при этом проводятся измерения силы при заданных удлинениях и в момент разрыва, а также удлинение образца в момент разрыва.

Условную прочность (f_p) в МПа образцов вычисляют по формуле:

$$f_p = \frac{P_p}{db_0}, \quad (2.10)$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, МН;

d – среднее значение толщины образца до испытания, м;

b_0 – ширина образца до испытания, м.

Относительное удлинение (ε_p) в % при разрыве образцов вычисляют по формуле:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \times 100, \quad (2.11)$$

где l_p – расстояние между метками в момент разрыва образца, мм;

l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов из одной закладки резиновой смеси. Если результаты испытаний отклоняются от средней величины более чем на $\pm 10\%$, то их не учитывают и среднее арифметическое вычисляют из оставшихся образцов, число которых должно быть не менее трех.

2.3.5 Методика определения стойкости резин к агрессивным средам

Испытания проводили по методике испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред по изменению массы (метод А) по ГОСТ 9.030-74 [131].

Сущность метода заключается в том, что образцы в ненапряженном состоянии подвергают воздействию сред при заданных температуре и продолжительности, и определяют их стойкость к указанному воздействию по изменению массы.

Образцы для определения изменения массы изготавливали из вулканизированных пластин толщиной $(2,0 \pm 0,2)$ мм, длиной не более 50 мм. Число образцов для определения каждого показателя при испытаниях - не менее трех.

За результат испытаний принимают среднеарифметическое значение показателя, вычисленное по результатам испытаний не менее трех образцов, при допуске предельном отклонении каждого результата от среднеарифметического значения $\pm 10\%$.

Изменение массы образца (ΔM) в процентах вычисляют по формуле:

$$\Delta M = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100, \quad (2.12)$$

где M_1 – масса образца до испытаний, г; M_2 – масса образца по истечении времени выдержки, г.

2.3.6 Методика определения объемного износа при абразивном истирании

Абразивостойкость резин оценивали по методу определения сопротивления истиранию в соответствии ГОСТ 23509-79 [137] на машине трения АР-40 (ГДР). Основные технические данные прибора: усилие прижатия регулируемое – от 5 до

10 Н; путь трения – 40 м; диаметр катков – 150 мм, длина катков – 580 мм, число оборотов катков – 40 об/мин, абразивное средство – наждачное полотно N 60 размером 450 x 475. При каждом обороте барабана путь трения составляет 479 мм, то есть, через 84 оборота 40 м. После преодоления этого пути проба – образец автоматически вынимается так, что он больше не может соприкасаться с барабаном.

Сущность метода заключается в истирании образца, прижатого к абразивной поверхности вращающегося с постоянной скоростью цилиндра при постоянной нормальной силе.

Образцы имели форму цилиндра высотой 15 мм и диаметром 16 мм. Количество испытуемых образцов – не менее трех.

Объемный износ резины в см³ вычисляли по формуле:

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}, \quad (2.13)$$

где m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – масса образца после испытаний, г;

ρ – плотность резины (г/см³).

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение показателей всех испытуемых образцов. Значения показателей, отличающиеся от среднеарифметического более чем на 10 %, не учитывают, и среднеарифметическое вычисляют из оставшихся образцов, количество которых должно быть не менее трех.

2.3.7 Методы исследования низкотемпературных характеристик

Методика определения коэффициента морозостойкости при растяжении

Определение коэффициента морозостойкости при растяжении проводили в соответствии ГОСТ 408-78 [138] на испытательной машине с низкотемпературной камерой «UTS-2К» производства Zwick GmbH & Co. KG (Германия).

Сущность метода заключается в растяжении образца до заданного удлинения под действием нагрузки при температуре 23 ± 2 °С и определении удлинения образца под действием той же нагрузки при низкой температуре.

Образцы для определения морозостойкости – лопатки типа II, количество образцов для одной серии – 3.

Испытания проводили при комнатной 23 ± 2 °С и при низких температурах. Толщину лопаток измеряли толщиномером с ценой деления шкалы 0,01 мм по ГОСТ 11358-74 [139].

Коэффициент морозостойкости образцов вычисляли по формуле

$$K_M = \frac{l_2}{l_1}, \quad (2.14)$$

где l_1 – удлинение образца при температуре (23 ± 2) °С, мм;

l_2 – удлинение образца при низкой температуре, мм.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значений K_M для всех испытанных образцов. При K_M равном 0,50 и более, отклонение каждого из значений от среднего арифметического не должно быть более ± 10 %. При K_M ниже 0,50 отклонение каждого из значений от среднего арифметического не должно быть более $\pm 0,05$ %.

Методика определения температуры стеклования

Температура стеклования каучука и образцов определена путем исследования на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 HP/1/G Phoenix производства NETZSCH (Германия). Образцы исследованы от минус 100 до 25 °С со скоростью 20 град/мин. В качестве рабочего тела использован газообразный азот со скоростью потока 30 мл/мин. Для охлаждения использован жидкий азот.

2.3.8 Методика предварительного набухания каучука в пластификаторе

Пластификаторы вводили путем предварительного набухания каучука в течение 48 часов при 23 °С с последующим введением других ингредиентов по стандартной технологии [78].

2.3.9 Методика испытаний на стойкость к старению

Испытания на стойкость к старению при статической деформации сжатия

Определение накопления остаточной деформации сжатия производили в соответствии с ГОСТ 9.029-74 (метод Б) [140].

Сущность метода заключается в том, что образцы подвергают статической деформации сжатия и по величине относительной остаточной деформации определяют способность резин сохранять эластические свойства после старения образцов в сжатом состоянии при заданных условиях.

Образцы для испытаний изготавливали в соответствии с ГОСТ 269-66 [141]. Количество образцов для испытаний не должно быть менее трех.

Старение образцов проводили при 125 °С в течение 24 ч. Отсчет продолжительности старения начинают с момента помещения струбцины с деформированными образцами в термостат. Струбцины с образцами после старения при повышенных температурах вынимают из термостата, сразу же извлекают из них образцы, помещают их на асбестовую плиту и оставляют в свободном состоянии «на отдых» при температуре (23±2) °С в течение 30±3 мин, после чего измеряют высоту образцов.

Относительную остаточную деформацию сжатия (С) в процентах с точностью до 0,01 вычисляли по формуле:

$$C = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_s} \times 100, \quad (2.15)$$

где h_0 – высота образца до испытаний, мм; h – высота образца после «отдыха», мм; h_s – высота ограничителя, мм.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение относительной остаточной деформации всех испытанных образцов, вычисляемое с точностью до 0,1. Допускаемое предельное отклонение от среднего значения составляло ±5 %.

*Испытания на стойкость к старению при воздействии естественных
климатических факторов*

Стойкость резин к старению при воздействии естественных климатических факторов определяли по ГОСТ 9.066-76 [142]. Сущность метода заключается в том, что образцы резин подвергаются старению на климатических станциях в условиях данного климатического района в режимах, близких к эксплуатационным, и определяют один или несколько характерных показателей.

Образцы в виде пластин с толщиной $2 \pm 0,2$ мм, откуда для испытаний вырубается лопатки II типа по ГОСТ 270-75 [136].

Определяют исходную величину показателя до и после старения по стандарту на метод определения показателя.

Изменение показателей физико-механических свойств (S) в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} * 100\%, \quad (2.16)$$

где A_0 – значение показателя до старения, A_1 – значение показателя после старения.

Изменение твердости (H) вычисляют по формуле:

$$H = H_1 - H_0, \quad (2.17)$$

где H_0 – твердость до старения, H_1 – твердость после старения.

2.3.10 Методика определения твердости по Шору А

Определение твердости резин по Шору А проводили в соответствии с ГОСТ 263-75 [143] с помощью твердомера ТИР 2033 (Россия). Сущность метода заключается в измерении сопротивления резины погружению в неё индентора.

Образец для испытания представляет собой пластинку с толщиной не менее 6 мм. Поверхность образца должна быть гладкой, без впадин, трещин, пузырей, пор, царапин, шероховатостей, надрывов, посторонних включений и других дефектов, видимых невооруженным глазом.

Температура испытания должна быть равна (23 ± 2) °С. Измеряют толщину образца, округляя результат до целого числа. Испытуемый образец помещают на

гладкую горизонтальную поверхность. Твердомер устанавливают на образец без толчков и ударов в перпендикулярном положении так, чтобы опорная поверхность площадки соприкасалась с образцом. Отсчет значения твердости производят по шкале прибора по истечении (3_{-0}^{+1}) с с момента прижатия прибора к образцу.

Твердость измеряют не менее, чем в трех точках в разных местах образца. За результат испытания принимают среднее арифметическое всех измерений, округленное до целого числа. Допускаемое отклонение каждого измерения от среднего арифметического значения не должно превышать ± 3 единицы.

2.3.11 Методы структурных исследований

Электронно-микроскопическое исследование надмолекулярной структуры

Исследование надмолекулярной структуры вулканизатов до и после старения проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе высокого разрешения SUPRA 55 VP фирмы Carl Zeiss (Германия), оснащенном электронной колонной GEMINI с автоэмиссионным катодом Шоттки, при ускоряющем напряжении электронного пучка 1-5 кВ. Образцы для испытаний предварительно подвергали хрупкому разрушению в жидком азоте с последующим нанесением тонкого слоя Pt-пленки методом магнетронного распыления для устранения зарядных эффектов.

ИК-Фурье спектроскопии

ИК-спектроскопия дает возможность проводить качественный и количественный анализ полимеров: определять состав сополимера, содержание функциональных групп и других ингредиентов. В данном случае метод был использован для подтверждения процесса старения резин, подвергшихся климатическому старению в среде атмосферного воздуха за счет окисления определенных функциональных групп.

Спектры получены на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet Protégé 460 ESP» с установленной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), оснащенной алмазной призмой. Спектры регистрировали в диапазоне волновых

чисел 500-4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Количество сканирований для получения одного усредненного спектра равнялось 32. Обработку спектров проводили в программе OMNISC.

2.3.12 Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики [144], определяя значения выборочного среднеквадратичного отклонения и границы доверительных интервалов по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95. Число параллельных испытаний во всех экспериментах составляло не менее 3–5.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИН УПЛОТНИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ HYDRIN T6000

Резина представляет собой сложный многокомпонентный материал, в котором каждый ингредиент выполняет определенную функцию [145]. Именно эта многокомпонентность обуславливает возможность сочетания в одном материале таких свойств, как термостойкость, морозостойкость, агрессивностойкость, износостойкость, динамическая выносливость и многое другое. Однако для достижения оптимального баланса этих свойств необходимо перейти от традиционных эмпирических методов подбора компонентов к научно обоснованному рецептуростроению.

В данной главе рассматривается целенаправленный подбор ингредиентов – вулканизирующей системы, пластификатора и наполнителя – для разработки морозостойких резин на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000.

3.1 Влияние состава вулканизирующей группы на свойства резин на основе Hydrin T6000

Эпихлоргидриновые каучуки в зависимости от химической структуры вулканизируют различными вулканизирующими агентами. Насыщенные каучуки (СО и ЕСО) вулканизируют триазинами, тиодиазолами или бисфенолами, тогда как ненасыщенные (GCO и GECO) – серой или пероксидами. Каучук Hydrin T6000, содержащий в своем составе аллилглицидиловое эфирное звено с непредельной двойной связью, проявляет способность к серной вулканизации [43, 48]. При этом процесс вулканизации сопровождается отщеплением хлора от хлорметиленовых групп, что обуславливает необходимость введения в рецептуру оксидов металлов, играющих роль акцептора хлористого водорода [44].

При разработке рецептур резин на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 фирмой-производителем «Zeon Chemicals L.P.» использована серная вулканизирующая система. В качестве ускорителей вулканизации применены

комбинации «альтакс-дифенилгуанидин» или «альтакс-тиурам» [146]. Кроме того, в состав резиновой смеси входили технический углерод N774, пластификатор «Sundex 790», антиоксиданты «Agerite Stalite S» и «Wingstay 100», мягчители «Kadox 911C» и стеариновая кислота. В работах [30, 48–50, 147], посвященных исследованию и разработке рецептур резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000, показана эффективность использования комбинаций ускорителей «каптакс-тиурам». Известно [64], что применение ускорителей тиурамовой группы способствует образованию моно-, дисульфидных связей; гуанидиновой – полисульфидных связей, а группы тиазолов (альтакс, каптакс) – от углерод-углеродных до полисульфидных с различной степенью сульфидности. Следовательно, в представляемой работе на первом этапе исследования изучено влияние ускорителей серной вулканизации 2-меркаптобензтиазола (каптакс, МБТ), тетраметилтиурамдисульфида (тиурам, ТМТД), N,N'-дифенилгуанидина (ДФГ) на свойства вулканизатов на основе Hydrin T6000. Кинетические характеристики ускорителей вулканизации приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Кинетические характеристики ускорителей вулканизации [56, 57]

Ускоритель вулканизации	Степень активности	Влияние на процесс вулканизации	
		Первичный ускоритель	Вторичный ускоритель
Каптакс, МБТ – использован как первичный	средняя	Обеспечивает длинный индукционный период, широкое плато вулканизации, оптимальные свойства	Применяется с тиурамами/гуанидинами, балансирует индукционный период, продлевает плато без реверсии
Тиурам, ТМТД – использован как вторичный	высокая	Обеспечивает короткий индукционный	Редко усиливает тиазолы/сульфенамиды, сокращает

		период, быстрое плато, высокая скорость, риск подвулканизации	индукционный период на 20–30 %, стабилизирует плато
Дифенилгуанидин,ДФГ – использован как вторичный	средняя	Обеспечивает средний индукционный период, короткое плато, длинное время вулканизации	Усиливает тиазолы/тиурамы и сульфенамиды, обеспечивает высокую скорость вулканизации, хорошую стойкость к подвулканизации и стабильность при хранении, удлиняет индукционный период на 10–20 %, расширяет плато

Ускорители вулканизации вводили в резиновую смесь в виде двойных систем, обозначение и содержание которых следующее:

1. ТСУ (тиурамовая система ускорителей): МБТ – 1,5 мас. ч., ТМТД– от 0,5 до 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука;
2. ГСУ (гуанидиновая система ускорителей): МБТ – 1,5 мас. ч., ДФГ – 0,5 до 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Рецептуры резиновых смесей на основе Hydriп Т6000, содержащие двойные системы ускорителей вулканизации, представлены в таблице 3.2.

Резиновые смеси были изготовлены смешением на вальцах SYM 6”x15” (Китай) при температуре ~60 °С в течение 30 мин. Вулканизацию образцов проводили в вулканизационном прессе Y1000D (Китай) при температуре 155 °С.

Оптимальную продолжительность вулканизации смесей подбирали по результатам исследований вулканизационных характеристик, представленных в таблице 3.3.

Таблица 3.2 – Рецептуры резиновых смесей на основе Hydrin T6000 с двойной системой ускорителей вулканизации

№	Ингредиенты	Содержание, мас. ч.					
		№1	№2	№3	№4	№5	№6
		ТСУ			ГСУ		
1	Hydrin T6000	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Техуглерод N774	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
3	Дибутилсебагинат	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
4	Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
5	Оксид цинка	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
6	Оксид магния	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
7	6PPD	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
8	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
9	МБТ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
10	ТМТД	0,5	1,0	1,5	-	-	-
11	ДФГ	-	-	-	0,5	1,0	1,5

В таблице 3.3 приведены результаты исследования вулканизационных характеристик резиновых смесей, структурных параметров пространственной сетки вулканизатов и их физико-механические свойства.

Показано, что минимальный крутящий момент (M_L) резиновых смесей с различными системами ускорителей, отражающий их вязкость [148, 149], практически не отличается. Существенные отличия наблюдаются в значениях максимального крутящего момента (M_H), характеризующего жёсткость смеси, и разности крутящих моментов ($\Delta(M_H - M_L)$), которая косвенно позволяет судить о плотности пространственной сшивки [133, 149–154]. У резиновых смесей с ТСУ (№ 1–3) данные показатели более чем в 1,5 раза выше, чем у смесей с ГСУ (№ 4–6), что свидетельствует о более плотной вулканизационной сетке у смесей первой

системы ускорителей вследствие образования у них более коротких по сравнению со второй системой поперечных сульфидных связей. Образцы с ТСУ также характеризуются меньшей продолжительностью индукционного периода (t_s) и оптимума вулканизации (t_{90}) и соответственно более высокой скоростью вулканизации.

Таблица 3.3 – Свойства резиновых смесей и вулканизаторов на основе Hydrin T6000 с двойной системой ускорителей вулканизации

Показатели	№1	№2	№3	№4	№5	№6
	ТСУ			ГСУ		
Вулканизационные характеристики						
M_L , дНм	3,08	2,80	3,01	2,53	2,63	2,73
M_H , дНм	20,40	24,93	27,57	13,66	14,41	14,10
$\Delta(M_H - M_L)$, дНм	17,32	22,13	24,56	11,13	11,78	11,36
t_s , мин	1,63	1,89	2,05	2,91	2,30	1,75
t_{90} , мин	13,62	12,37	11,16	18,64	15,57	15,36
R_v , мин ⁻¹	8,34	9,54	10,97	6,35	7,53	7,34
Параметры пространственной сетки						
M_c , г/моль	12139,60	10857,90	9561,30	14834,00	14725,00	14616,80
$n_c \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	5,29	5,88	6,69	4,30	4,34	4,37
$v_c \cdot 10^4$, моль/см ³	0,44	0,49	0,56	0,36	0,36	0,36
Физико-механические свойства						
f_p , МПа	10,1±0,2	9,9±0,6	11,0±0,8	8,2±0,6	9,9±0,5	10,1±0,4
f_{100} , МПа	3,4±0,2	4,3±0,3	5,2±0,3	2,0±0,2	2,9±0,1	2,9±0,2
ϵ_p , %	421±21	279±17	270±15	637±32	498±26	494±13
K_M при -55 °С	0,34±0,02	0,46±0,01	0,40±0,01	0,13±0,01	0,21±0,01	0,23±0,02

ΔM (70 °C x 72 ч), %, СЖР-3	5,3±0,3	4,8±0,2	5,0±0,3	6,7±0,4	7,3±0,6	7,0±0,6
C (125 °C x 24 ч), %	80±3	74±3	75±2	88±3	81±3	86±2
ΔV , см ³	0,06± 0,003	0,07± 0,003	0,09± 0,004	0,12± 0,005	0,09± 0,003	0,09± 0,004

Примечание: M_L – минимальный крутящий момент; M_H – максимальный крутящий момент; $\Delta(M_H - M_L)$ – разница крутящих моментов; t_s – время начала подвулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; R_V – скорость вулканизации; M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями; n_c – концентрация поперечных связей, приходящихся на 1 см³ вулканизата; v_c – плотность поперечного сшивания; f_p – условная прочность при растяжении; f_{100} – условное напряжение при 100% удлинении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; K_M – коэффициент морозостойкости при растяжении; ΔM – степень набухания; C – остаточная деформация сжатия; ΔV – объемный износ при абразивном изнашивании.

Результаты определения параметров пространственной сетки подтверждают данные о плотности сетки представленных вулканизатов. Вулканизаты с ГСУ, у которых большей частью образуются полисульфидные поперечные связи, характеризуются более высокой молекулярной массой отрезка цепи (M_c), меньшим количеством поперечных связей (n_c) и менее плотной вулканизационной сеткой (v_c). Напротив, вулканизаты с ТСУ, содержащие преимущественно короткие моно- и дисульфидные поперечные связи, обладают меньшей M_c , большим n_c и более густой v_c . Следует отметить, что влияние содержания вторичного ускорителя на параметры пространственной сетки особенно заметно для вулканизатов с первой системой ускорителей. Увеличение количества ТМТД приводит к закономерному росту v_c и n_c , а также к снижению M_c [155–157].

По результатам исследования упруго-прочностных свойств вулканизатов видно, что значения условной прочности при растяжении (f_p) у вулканизатов с ТСУ несколько выше по сравнению с ГСУ. Разная система ускорителей существенно повлияла на жесткость и эластичность вулканизатов, что объясняется различиями

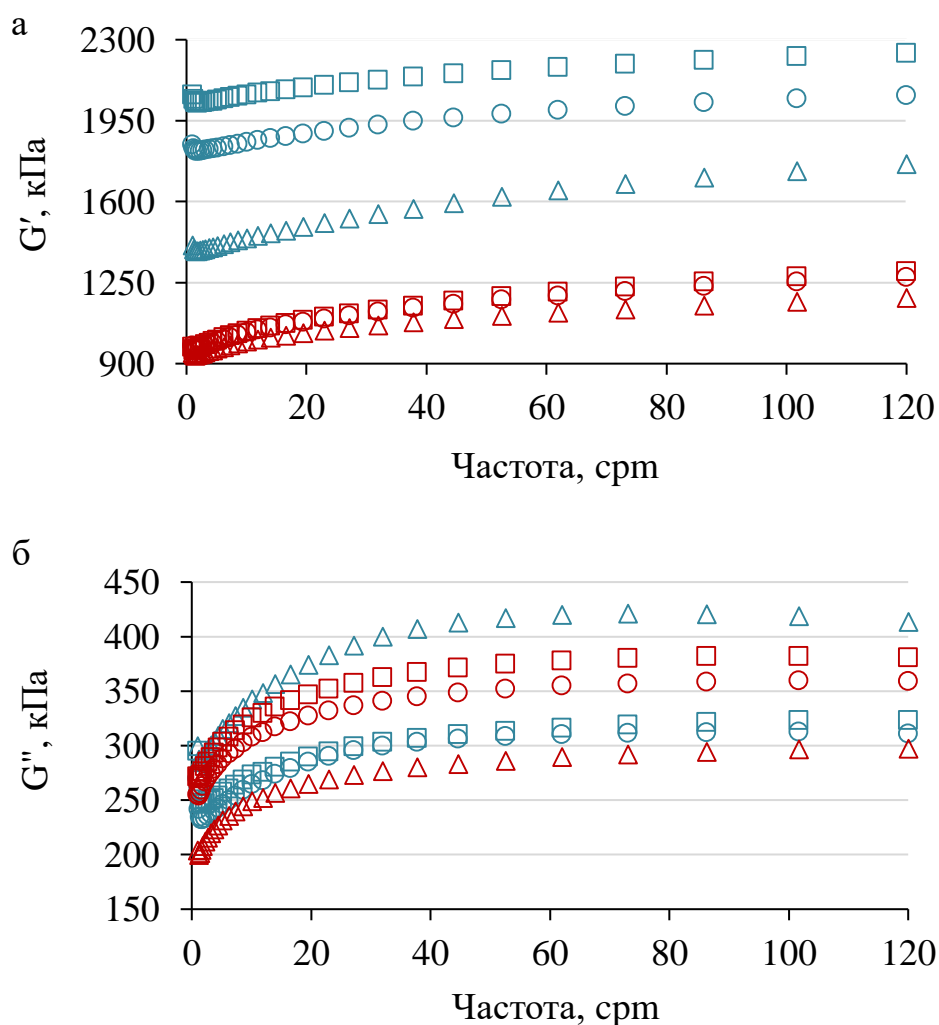
в структуре образующихся поперечных связей и густотой сетки. Так, вулканизаты с ТСУ по сравнению с вулканизатами с ГСУ вследствие формирования более густой вулканизационной сетки с поперечными связями меньшей сульфидности характеризуются повышенным более чем на 41 % условным напряжением при 100 % удлинении (f_{100}) и меньшим более чем на 45 % относительным удлинением при разрыве ϵ_r . По этой же причине [12, 158, 159] вулканизаты с ТСУ имеют меньшую степень набухания в среде СЖР-3 (\approx на 28 %), объемный износ при абразивном истирании (\approx на 33 %) и повышенную морозостойкость при минус 55 °С (\approx в 2 раза).

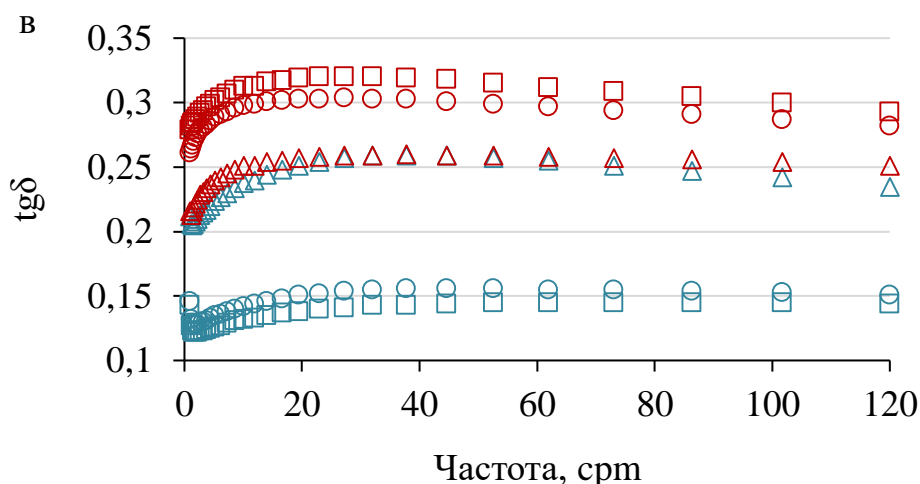
Остаточная деформация сжатия (С) является важным показателем для оценки герметизирующей способности уплотнительных резин, чем меньше значение ОДС, тем легче протекают релаксационные процессы в резине [90, 160]. Однако у представленных резин значения ОДС достаточно высокие, что обуславливает необходимость проведения дополнительных исследований, направленных на снижение этого показателя. Тем не менее, хорошо видна зависимость ОДС от плотности и природы поперечных связей: ОДС вулканизатов с ТСУ не превышает 80 %, тогда как у с ГСУ ОДС доходит до 88 %. Известно, что образование плотной сетки прочных поперечных химических связей затрудняет реализацию межмолекулярных физических взаимодействий и способствует более полному восстановлению образца после снятия нагрузки (меньшие значения ОДС) [161]. А при малой густоте сшивания между цепями макромолекул возникают слабые межмолекулярные взаимодействия, которые под действием температуры и деформации сжатия могут легко распадаться и образовываться в новых местах, фиксируя сетку в напряжённом состоянии, что приводит к увеличению уровня ОДС. К тому же полисульфидные связи, склонные под действием тепла и химических агентов к распаду и перегруппировке, ухудшают теплостойкость вулканизатов, способствуют накоплению остаточной деформации под действием постоянных напряжений [90, 160].

Следует отметить, что образцы вулканизатов, содержащих наибольшее количество (по 1,5 мас. ч.) ТМТД и ДФГ и соответственно более густую сетку, обладают наиболее высокими значениями условного напряжения при 100 %

удлинении, коэффициента морозостойкости при растяжении, низкими значениями относительного удлинения при разрыве и степени набухания. Особенно такая зависимость заметна для вулканизатов с ТСУ, что хорошо коррелирует с параметрами вулканизационной сетки резин, полученными по методу равновесного набухания в толуоле.

На рисунке 3.1 приведены кривые зависимости модуля накопления (G'), модуля потерь (G'') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) от частоты нагружения.





△ №1 ТСУ/0,5 масс.ч. ТМТД ○ №2 ТСУ/1,0 масс.ч. ТМТД □ №3 ТСУ/1,5 масс.ч. ТМТД
 △ №4 ГСУ/0,5 масс.ч. ДФГ ○ №5 ГСУ/1,0 масс.ч. ДФГ □ №6 ГСУ/1,5 масс.ч. ДФГ

Рисунок 3.1 – Зависимость динамического модуля накопления G' (а), модуля потерь G'' (б) и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (в) вулканизатов от частоты нагружения

Динамический модуль накопления характеризует эластические свойства эластомерных материалов. По кривой зависимости G' от частоты (рис. 3.1а) оценивают плотность вулканизационной сетки: чем больше его значение, тем пространственная сетка гуще [133, 152, 154, 162–164]. Показано, что для всех исследуемых вулканизатов по мере роста частоты нагружения вследствие повышения сопротивляемости сшитых вулканизатов к циклическим воздействиям наблюдается увеличение G' . У вулканизатов с ТСУ (№ 1–3) значения по всему диапазону частот значительно выше, чем у вулканизатов с ГСУ. Это является показателем образования более плотной вулканизационной сетки и подтверждают данные, представленные в таблице 3.3.

Динамический модуль потерь G'' – величина, определяющая способность материала рассеивать энергию при его деформировании и характеризующая его пластические свойства. Природа поперечных связей, включая их плотность, также существенно оказывает влияние на способность резин поглощать или рассеивать механическую энергию и подвижность их цепей [165]. Более высокая плотность поперечных связей создает более плотную сетку, которая ограничивает движение

цепей. Это может снизить способность резины рассеивать энергию за счет внутреннего трения, что приводит к снижению G'' . Более короткие и жесткие поперечные связи (моно-, дисульфидные) также способствуют снижению G'' , а более длинные и гибкие полисульфидные связи – к повышению [166, 167]. На рис. 3.1б видно, что с ростом частоты нагружения происходит постепенное повышение G'' вулканизатов за счет разрушения поперечных сшивок в условиях приложенной нагрузки. При сравнении кривых вулканизатов с ТСУ можно увидеть четкую зависимость G'' от густоты вулканизационной сетки: образец, обладающий наименьшей густотой сетки (№ 1), по сравнению с образцами № 2–3 характеризуется более высокими значениями G'' по всему диапазону частот нагружения. Однако, в отношении вулканизатов с ГСУ наблюдается более значительное влияние природы поперечных связей по сравнению с плотностью сетки. Так, несмотря на то, что они характеризуются меньшей плотностью сетки, чем вулканизаты с ТСУ, значения их G'' , почти соизмеримы с ними. Это можно объяснить ролью полисульфидных поперечных связей, которые обладают большей рассеивающей способностью по сравнению с моно- и дисульфидными связями, их разрыв и образование свободных полимерных цепей усиливает диссипацию приложенной энергии нагружения, и, следовательно, увеличивает модуль потерь [168]. Поэтому, как можно заметить, с повышением содержания в вулканизатеДФГ увеличиваются и значения G'' , обусловленные усилением диссипации энергии.

На кривой зависимости $\text{tg}\delta$ от частоты нагружения (рис. 3.1в), показателя, определяющего гистерезисные свойства, видно, что вулканизаты с ГСУ имеют более высокие значения $\text{tg}\delta$ по сравнению с резинами с ТСУ, что связано также наличием у них подвижных полисульфидных связей, приводящих к увеличению относительного гистерезиса и росту теплообразования [56, 168, 169]. Наиболее высокими значениями $\text{tg}\delta$ по всему диапазону частот обладает образец № 6 с наибольшим содержаниемДФГ. У вулканизатов с ТСУ с ростом содержания ТМТД наблюдается уменьшение значений $\text{tg}\delta$ ввиду увеличения степени их сшивания [170].

Таким образом, по результатам исследования вулканизационных, физико-механических, динамических свойств и структурных параметров пространственной сетки вулканизатов на основе Hydrin T6000, содержащих разную систему двойных ускорителей, выявлены отличия в их свойствах, обусловленные формированием в вулканизационной сетке поперечных связей разной сульфидности и густоты. Показано, что наиболее оптимальным комплексом свойств, благодаря преимущественному образованию моно-, дисульфидных связей и, соответственно, большей густотой сетки характеризуются вулканизаты с тиурамовой системой ускорителей. Вулканизаты с гуанидиновой системой ускорителей с менее плотной сеткой уступают им по показателям условной прочности при растяжении, условного напряжения при 100 % удлинении, морозостойкости при минус 55 °С, степени набухания и ОДС.

На следующем этапе исследования с целью формирования вулканизационной сетки с оптимальным сочетанием поперечных связей различной сульфидности и достижения синергетического эффекта в качестве ускорителей резиновых смесей на основе Hydrin T6000 применена тройная система ускорителей (ТГСУ – тиурам-гуанидиновая система ускорителей), состоящая из 2-меркаптобензтиазола, тетраметилтиурамдисульфида и N,N'-дифенилгуанидина. Рецепт и свойства резиновых смесей с тройной системой ускорителей вулканизации представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Рецепт резиновых смесей на основе Hydrin T6000 с тройной системой ускорителей вулканизации

№	Ингредиенты	Содержание, мас. ч.					
		№7	№8	№9	№10	№11	№12
		ТГСУ					
1	Hydrin T6000	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Техуглерод N774	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
3	Дибутилсебацинат	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
4	Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

5	Оксид цинка	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
6	Оксид магния	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
7	6PPD	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
8	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
9	МБТ	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
10	ТМТД	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
11	ДФГ	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0

Таблица 3.5 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе Hydrin Т6000 с тройной системой ускорителей вулканизации

Показатели	№7	№8	№9	№10	№11	№12
	ТКСУ					
Вулканизационные характеристики						
M _L , дНм	2,52	2,45	2,30	2,75	2,66	2,59
M _H , дНм	21,22	25,19	25,29	20,21	24,38	26,66
Δ(M _H -M _L), дНм	18,70	22,74	22,99	17,46	21,72	24,07
t _s , мин	1,65	1,87	2,00	1,85	1,79	1,74
t ₉₀ , мин	14,26	13,11	11,79	15,06	13,50	11,63
R _v , мин ⁻¹	7,93	8,89	10,21	7,57	8,53	10,11
Показатели пространственной сетки						
M _c , г/моль	10316,20	9636,30	9283,80	8839,00	8677,50	8134,30
ν _c *10 ⁻¹⁹ , см ⁻³	6,24	6,62	6,88	7,22	7,36	7,69
ν _c *10 ⁴ , моль/см ³	0,52	0,55	0,57	0,60	0,61	0,65
Физико-механические свойства						
f _p , МПа	10,6±0,6	9,9±0,5	9,4±0,2	9,4±0,3	9,5±0,5	9,4±0,2
f ₁₀₀ , МПа	4,4±0,2	4,6±0,1	4,7±0,3	3,2±0,2	4,1±0,3	4,5±0,1
ε _p , %	297±15	267±17	251±9	439±21	306±19	286±13
K _M при -55 °С	0,50±0,01	0,51±0,02	0,48±0,01	0,39±0,02	0,40±0,01	0,42±0,01

ΔM (70 °C x 72 ч), %, СЖР-3	6,7±0,1	6,6±0,1	6,5±0,2	5,7±0,3	5,3±0,3	5,0±0,1
C (125 °C x 24 ч), %	69±1	68±1	72±2	69±2	66±3	66±1
ΔV , см ³	0,05± 0,001	0,04± 0,002	0,03± 0,001	0,06± 0,003	0,06± 0,002	0,06± 0,003

Сравнение вулканизационных характеристик резиновых смесей с тройной (табл. 3.5) и двойной системами (табл. 3.3) ускорителей выявило проявление синергетического эффекта ускорителями различных типов. Значения минимального крутящего момента M_L , времени начала подвулканизации (t_{10}) и скорости вулканизации R_v находятся в диапазоне между показателями смесей с ТСУ и ГСУ (табл. 3.3). Показатели, отвечающие за жесткость смесей и плотность сетки, такие как максимальный крутящий момент (M_H), разность крутящих моментов ($\Delta(M_H - M_L)$) и время оптимума вулканизации t_{90} , близки к значениям, характерным для смесей с ТСУ. При сравнении резиновых смесей с ТГСУ в зависимости от содержания ТМТД выявлено, что его повышение при одинаковом количестве ДФГ приводит к увеличению значений M_H , $\Delta(M_H - M_L)$, t_s и R_v и снижению M_H , t_{90} .

По результатам исследования параметров пространственной сетки показано, что применение тройной системы ускорителей по сравнению с двойной приводит к получению вулканизатов с меньшими значениями молекулярной массы отрезков цепи (M_c), соответственно повышенным количеством поперечных связей (n_c) и более плотной вулканизационной сеткой (v_c) вследствие образования поперечных связей различной сульфидности. Стоит заметить тенденцию уменьшения M_c и увеличения n_c и v_c при повышении в рецептуре смесей содержания ДФГ и ТМТД. Наибольшая плотность сетки наблюдается у вулканизата, содержащего 1,0 мас. ч. ДФГ и 1,5 мас. ч. ТМТД.

Анализ физико-механических свойств вулканизатов показал, что тройная система ускорителей обеспечивает улучшенный комплекс свойств, особенно по

морозо-, износостойкости и ОДС, по сравнению с двойной благодаря формированию вулканизационной структуры с оптимальным сочетанием поперечных связей различной сульфидности и определенной густоты.

При детальном сравнении свойств вулканизатов с ТГСУ показано, что по упруго-прочностным показателям существенных различий нет. Более заметные отличия наблюдаются в показателе морозостойкости. Наибольшей морозостойкостью (K_M) характеризуются образцы, содержащие 0,5 мас. ч. ДФГ (№ 7–9), у которых плотность сетки варьируется от 0,52 до 0,57 моль/см³ * 10⁴. Однако у образцов № 10–12 с более плотной сеткой значения K_M меньше на 18 %. Это объясняется тем, что увеличение плотности вулканизационной сетки, только до определенного предела, способствует повышению коэффициента морозостойкости резины [12, 171, 172]. Следовательно, именно применение первой тройной системы позволяет сформировать оптимальную плотность сетки, обеспечивающую максимальную морозостойкость вулканизатов.

В свою очередь, образцы № 10–12, благодаря более плотной сетке, демонстрируют меньшую до 23 % степень набухания. Но по износостойкости они уступают образцам № 7–9, что, вероятно, обусловлено влиянием большего количества полисульфидных поперечных связей в структуре вулканизатов, которые при трении легче разрушаются.

Следует также отметить, что применение тройной системы ускорителей вследствие формирования равномерной пространственной сетки обеспечило снижение ОДС вулканизатов по сравнению с вулканизатами с двойной системой ускорителей примерно на 11–16 %.

На рисунке 3.2 приведены результаты определения вязкоупругих характеристик вулканизатов с тройной системой ускорителей.

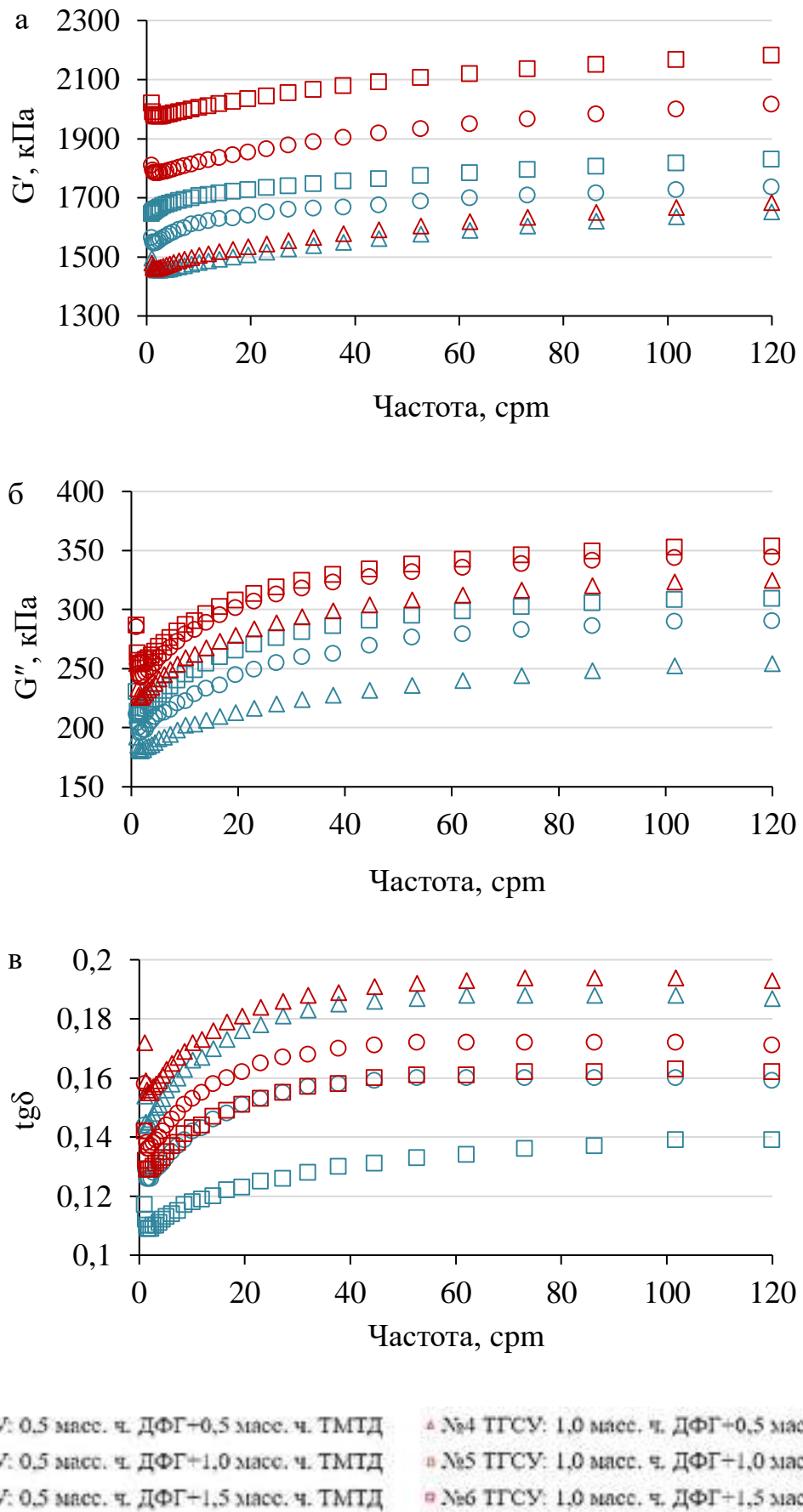


Рисунок 3.2 – Зависимость динамического модуля накопления G' (а), модуля потерь G'' (б) и тангенса угла механических потерь $tg\delta$ (в) от частоты нагружения

Кривые зависимостей динамических модулей накопления G' и потерь G'' , а также тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от частоты нагружения схожи с кривыми вулканизатов с двойной системой ускорителей (ТСУ и ГСУ, рис. 3.1). Из рисунка 3.2 видно, что образцы № 10–12, содержащие 1 мас. ч.ДФГ, характеризуются более повышенными значениями G' , G'' и $\text{tg}\delta$ по сравнению с образцами № 7–9, содержащими 0,5 мас. ч.ДФГ, что обусловлено их более густой плотностью сетки, а также повышением доли в структуре вулканизата полисульфидных поперечных связей, которые усиливают рассеивающую способность [172].

Таким образом, результаты исследования резин на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000, в которых в качестве вулканизирующей системы применены двойные системы, выявили преимущество тиурамовой системы (ТСУ) по сравнению с гуанидиновой (ГСУ). Это обусловлено формированием в резинах более плотной пространственной сетки с поперечными связями меньшей сульфидности, что способствовало повышению маслостойкости в среде СЖР-3 на 28 %, абразивной износостойкости на 33 %, морозостойкости при минус 55 °С в 2 раза. Применение тройной системы ускорителей вулканизации «каптакс-тиурам-дифенилгуанидин» (ТГСУ) позволило достичь дальнейшего улучшения комплекса свойств по сравнению с тиурамовой двойной системой (морозостойкости на 10 %, износостойкости на 50 %, снижению остаточной деформации сжатия на 11 %) благодаря формированию пространственной сетки, отличающейся более сбалансированным набором поперечных связей различной степени сульфидности и густоты. Оптимальное соотношение ТГСУ составило 1,5 мас. ч. МБТ:0,5 мас. ч. ТМТД:0,5 мас. ч.ДФГ.

3.2 Подбор пластификаторов для обеспечения морозостойкости вулканизатов на основе Hydrin T6000

Традиционно в составе морозостойких резиновых смесей используются такие пластификаторы, как дибутилсебацат, дибутилфталат, диоктилфталат, диоктиладипинат и другие [11, 30, 69]. При выборе пластификатора важно

учитывать его совместимость с каучуком, низкую летучесть, высокую химическую стойкость и эффективность пластифицирующего действия. Кроме того, в зависимости от областей применения к пластификаторам предъявляются дополнительные требования: они должны быть бесцветными, лишенными запаха, нетоксичными, стойкими к экстракции водой, маслами, а также к действию радиации, света, огня, плесени. Значимым фактором является также экономическая эффективность, обусловленная низкой стоимостью [58, 64, 68, 89]. Правильный подбор типа и количества пластификатора позволяет существенно повысить эластичность, морозостойкость, негорючесть, снизить теплообразование при многократных деформациях, сохранив при этом высокий уровень прочностных свойств [79].

Для разработки морозостойких резин на основе Hydrin T6000 были выбраны пластификаторы различной химической природы с целью выявления эффективности по улучшению технологических свойств смесей и эксплуатационных характеристик вулканизатов, в первую очередь морозостойкости: дибутилсебагинат (ДБС), диоктиладипинат (ДОА), диоктилсебагинат (ДОС), диоктилфталат (ДОФ), диоктилтерефталат (ДОТФ) и триэтиленгликоль-ди-(2-этилгексанат) (3G8).

Эффективность действия выбранных пластификаторов определяется их теоретической способностью к удовлетворительной совместимости с полимерной основой, т.е. с эпихлоргидриновым каучуком Hydrin T6000. В данном случае важную роль играет полярность полимера и пластификатора. Как правило [67], «полярное» растворяется в «полярном», и наоборот «неполярное» в «неполярном». Совместимость выбранных пластификаторов можно оценить по параметрам растворимости Хансена (δ_x), включающим три компонента: дисперсионный (δ_D), полярный (δ_P) и водородный (δ_H), где общая степень взаимодействия определяется как [173, 174]:

$$\delta_x = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}. \quad (3.1)$$

В таблице 3.6 приведены значения параметров растворимости Хансена для ЭХГК марки Hydrin T6000 и пластификаторов при 25 °С в единицах (МПа)^{1/2} [70,

71]. Чем ближе параметры пластификатора к параметрам каучука, тем выше совместимость и эффективность пластификации.

Таблица 3.6 – Значения параметров растворимости (δ_x) Хансена [70, 71, 175]

Ингредиенты	Параметр растворимости δ_x , (МПа) ^{1/2}
Hydrin T6000	~19,1
ДБС	~18,8
ДОС	~17,0
ДОА	~17,3
ДОФ	~18,2
ДОТФ	~18,2
3G8	~17,2

Примечание: δ_x – параметр растворимости Хансена.

Рецептуру резиновых смесей составляли на основе смеси № 7 (табл. 3.4), содержащей тройную систему ускорителей вулканизации, содержание пластификаторов составляет 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Пластификаторы вводили в каучук по стандартной технологии изготовления резиновых смесей (технология № 1) с последовательным введением ингредиентов.

В таблице 3.7 приведены результаты исследования основных физико-механических свойств вулканизатов с различными пластификаторами.

Видно, что введение пластификаторов в резину на основе Hydrin T6000 приводит к снижению условного напряжения при 100 % удлинении на 36–47 % и повышению относительного удлинения при разрыве на 35–46 %, при этом условная прочность при растяжении остается на уровне исходной резины (ЭХГК). Эти изменения обусловлены механизмом пластификации [74, 176, 177], при котором молекулы пластификатора, распределяясь между макромолекулами в свободном объеме и далее их раздвигая, облегчают подвижность любых фрагментов полимерных цепей. Внешне это проявляется в уменьшении твердости, увеличении относительного удлинения, эластичности и морозостойкости [72]. Такое повышение эластичности также связано с взаимодействием полярных

функциональных групп каучука с молекулами пластификатора [67], что усиливает сегментальную подвижность и способствует увеличению эластичности материала. В результате пластификации резин с введением пластификаторов ДБС, ДОС, ДОА и 3G8 наблюдается наибольшее повышение относительного удлинения при разрыве, что обусловлено возможно низкой вязкостью указанных пластификаторов (табл. 2.1) в сочетании с высокой совместимостью с каучуком. Это обеспечивает их эффективное диффузионное проникновение в полимерную матрицу, что приводит к снижению межмолекулярных взаимодействий, повышению сегментальной подвижности макромолекул и усилению ориентации цепей под нагрузкой. В то же время, резины, содержащие пластификаторы ДОФ и ДОТФ, несмотря на высокую совместимость с каучуком, демонстрируют относительно низкие значения относительного удлинения (ϵ_p). Это, вероятно, обусловлено высокой вязкостью этих пластификаторов, которая замедляет их диффузию в полимерную матрицу и препятствует равномерному распределению в межмолекулярном пространстве полимера.

Таблица 3.7 – Физико-механические свойства вулканизатов на основе Hydrin T6000 с различными пластификаторами

Показатели	ЭХГК	ДБС	ДОС	ДОА	3G8	ДОФ	ДОТФ
f_p , МПа	11,3±0,9	10,6±0,6	11,0±0,7	10,9±1,0	10,1±0,5	10,9±0,4	10,0±0,7
f_{100} , МПа	7,5±0,3	4,4±0,2	4,0±0,2	4,0±0,4	4,5±0,4	4,8±0,3	4,7±0,1
ϵ_p , %	182±6	297±15	337±10	301±5	299±11	281±6	279±12
С (125 °С x 24 ч), %	78±1,6	69±1,0	72±3,0	70±2,6	70±2,9	73±3,1	72±3,3
ΔM (70 °С x 72 ч), %, СЖР-3	6,0±0,3	6,7±0,1	6,1±0,3	6,8±0,2	6,4±0,5	7,1±0,5	7,6±0,2

Крайне важным результатом является то, что при введении пластификаторов наблюдается снижение величины остаточной деформации сжатия (С) вулканизатов на 6–12 % по сравнению с резиной без пластификатора (ЭХГК). Это улучшение

ОДС отражает более лучшие релаксационные свойства вулканизатов, поскольку пластификатор повышает сегментальную подвижность макромолекул каучука, способствуя более быстрому протеканию релаксационных процессов. Стойкость вулканизатов в среде стандартной жидкости СЖР-3 остается практически на уровне резины без пластификатора. Максимальное повышение до 7,6 % степени набухания наблюдается у резины, содержащей пластификатор ДОТФ, что не является критичным для уплотнительных материалов [5].

Низкотемпературные характеристики вулканизатов оценивали по коэффициенту морозостойкости при растяжении (ГОСТ 408-78) и температуре стеклования путем исследования фазовых переходов на дифференциальном сканирующей калориметре DSC 204 HP/1/G Phoenix производства NETZSCH (Германия). На рисунке 3.3 приведены показатели температуры стеклования вулканизатов с различными пластификаторами.

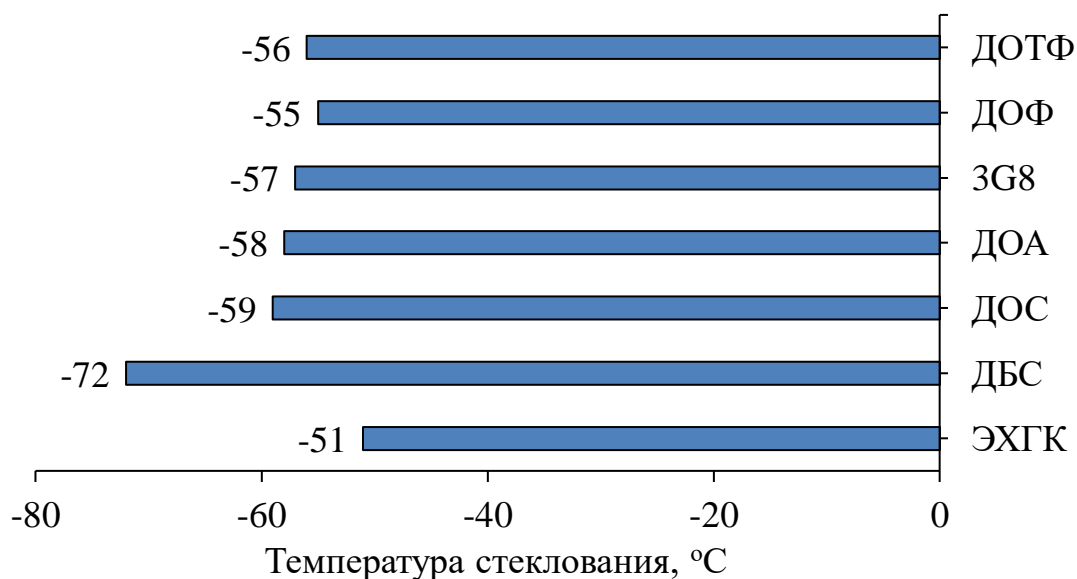


Рисунок 3.3 – Температуры стеклования вулканизатов с различными пластификаторами

Согласно [69, 177, 178], эффективность пластифицирующего действия пластификатора в значительной степени определяется температурой стеклования: чем больше понижение температуры стеклования, тем выше эффективность пластифицирующего действия. Из рисунка 3.3 видно, что введение пластификаторов в резину Hydrin T6000 приводит к снижению температуры

стеклования на 4–21 °С, смещая её в область более низких температур. Это обусловлено высокой совместимостью пластификаторов с полимерной матрицей, которая приводит к снижению внутри- и межмолекулярных цепных взаимодействий. Вследствие этого повышается подвижность макромолекулярных цепей, облегчающая их сегментальную подвижность при низких температурах, и, следовательно, переход резин в стеклообразное состояние существенно сдвигается в область пониженных температур [179].

На рисунке 3.4 приведены значения коэффициента морозостойкости при растяжении (K_M) вулканизатов с различными пластификаторами при температуре минус 55 °С.

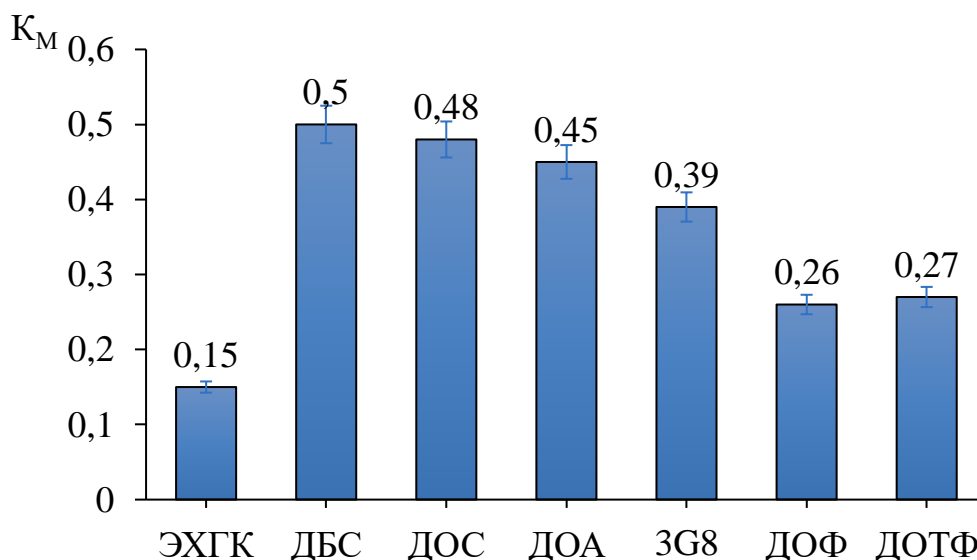


Рисунок 3.4 – Низкотемпературные свойства вулканизатов с различными пластификаторами при минус 55 °С

Пластифицированные вулканизаты на основе Hydrip T6000 демонстрируют повышенные коэффициенты морозостойкости при растяжении при минус 55 °С, благодаря высокой совместимости пластификаторов с Hydrip T6000 (табл. 3.6), обеспечивающей эффективную интеркаляцию молекул пластификатора между макромолекулами каучука и рост сегментальной подвижности [72]. Введение в состав резины пластификаторов с низкой температурой застывания: ДОС, ДОА позволяет получить материал с высокой морозостойкостью. Более низкий K_M у резины с 3G8, у которого температура застывания почти идентична с ДОС и ДОА,

может быть связан с особенностями его химического строения. А именно с наличием полярных эфирных связей в основной цепи пластификатора (табл. 2.1), которые улучшают растворимость, но снижают морозостойкость из-за формирования более жесткой структуры [180].

Пластификатор ДБС, несмотря на высокую температуру застывания (минус 12 °С), обеспечивает превосходные низкотемпературные характеристики (K_M , $T_{ст}$) благодаря высокой диффузионной подвижности низкомолекулярных линейных молекул и его высокой совместимостью с полимерной матрицей. Эффективная интеркаляция в сетку каучука увеличивает свободный объем, существенно улучшая сегментальную подвижность при минус 55 °С. А пластификаторы ДОФ и ДОТФ, имея также высокую совместимость с каучуком, низкие температуры застывания, уступают линейным (ДБС, ДОС, ДОА и 3G8) по морозостойкости из-за ограниченной диффузии циклических молекул в полимерную сетку [69, 180].

Таким образом, пластификаторы ДБС, ДОА, ДОС показали свою эффективность в повышении морозостойкости резин на основе ЭХГК марки Hydrip T6000. Для данных пластификаторов применен способ введения посредством предварительного набухания каучука в пластификаторе в течение 48 часов при 23 °С (технология № 2) с последующим введением других ингредиентов по стандартной технологии [78, 181].

При предварительном набухании каучука в пластификаторе может происходить не только их простое смешение, но и более глубокое проникновение молекул пластификатора в полимерную матрицу. Следовательно, применение технологии предварительного набухания возможно позволит получить резины с высокими эксплуатационными характеристиками, в особенности с повышенной морозостойкостью, а также со сниженной степенью экстрагируемости пластификатора при контакте с агрессивными средами [3, 11, 78, 79, 182]. Это также может обеспечить улучшение технологичности переработки вследствие улучшения диспергирования ингредиентов резиновой смеси без чрезмерного увеличения вязкости и ухудшения перерабатываемости.

На рисунке 3.5 хорошо видно, что введение в резиновую смесь пластификаторов приводит к значительному уменьшению динамической вязкости при сдвиге (η'), что обеспечивает улучшение их технологичности при изготовлении и переработке. Анализ кривых резиновых смесей показал, что применение технологии № 2 путем предварительного набухания пластификатора в каучуке обеспечило смесям меньшее сопротивление течению (на 20 %) под воздействием внешних сил, что можно судить по низким значениям η' .

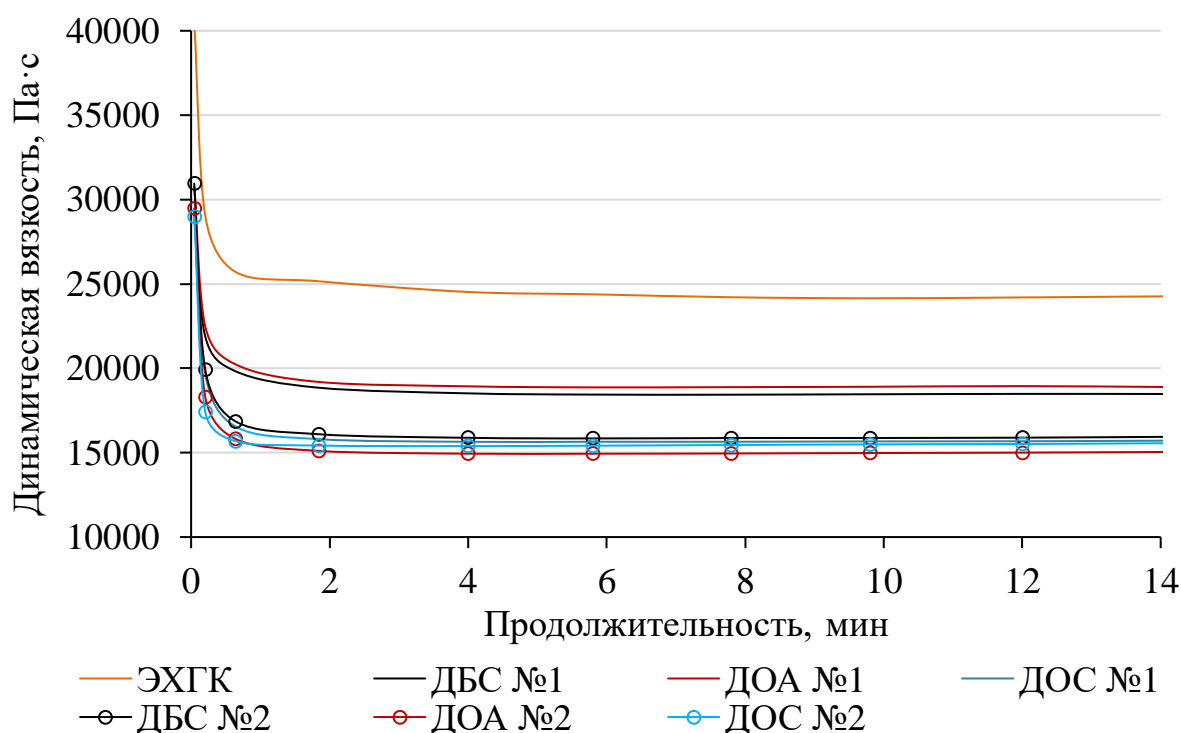


Рисунок 3.5 – Зависимость динамической вязкости при сдвиге (η') резиновых смесей на основе Hydriin T6000 от продолжительности испытания

Введение пластификаторов также повышает качество распределения дисперсных наполнителей в объеме эластомерной матрицы. Равномерное распределение ингредиентов в смесях является не только характеристикой технологических свойств получаемых композиций, но и тем показателем, от которого зависят эксплуатационные свойства изделий. Улучшение качества смешения ингредиентов резиновой смеси оказывает существенное влияние на все свойства вулканизатов.

В таблице 3.8 представлены результаты исследования эффекта Пейна резиновых смесей и вулканизированных резин. Эффект Пейна количественно характеризуется комплексным динамическим модулем (G_k), по которому косвенно можно судить также о качестве распределения технического углерода, а также других дисперсных наполнителей в объеме эластомерной матрицы. G_k это разность модуля эластичности при 1% деформации (G'_0) и модуля сдвига при 100% деформации (G'_ω) [13]. Явление эффекта Пейна заключается в уменьшении комплексного динамического модуля наполненной эластомерной системы с увеличением амплитуды деформации. Чем ниже показатель G_k , тем более эффективно и равномерно распределены наполнители в объеме каучука.

Таблица 3.8 – Качественные показатели эффекта Пейна резиновых смесей

Показатели	ЭХГК	ДБС	ДОА	ДОС	ДБС	ДОА	ДОС
		Технология № 1			Технология № 2		
Резиновые смеси							
G'_0 , кПа	701,1	480,3	477,7	468,1	501,8	505,6	463,6
G'_ω , кПа	30,4	46,9	66,4	74,9	40,4	48,9	71,8
G_k , кПа	670,7	433,4	411,3	393,2	461,4	456,7	391,8
Вулканизаты							
G'_0 , кПа	2892,2	2320,0	2334,3	2239,7	2603,2	2728,3	2797,5
G'_ω , кПа	928,3	954,9	850,7	1176,5	1209,4	1220,6	1187,5
G_k , кПа	1963,9	1365,1	1483,6	1063,2	1393,8	1507,7	1610,0

Примечание: G'_0 – модуль эластичности при 1%; G'_ω – модуль сдвига при 100%; G_k (Эффект Пейна) – комплексный динамический модуль.

Как видно, у резиновых смесей с пластификаторами эффект Пейна намного меньше по сравнению со смесью, не содержащей пластификатор, что свидетельствует о лучшем распределении дисперсных наполнителей и уменьшении взаимодействия между частицами наполнителя [183]. В свою очередь, применение технологии № 2 по сравнению со стандартной технологией № 1 привело к получению вулканизированных резин с более повышенным эффектом

Пейна. Это позволяет предположить, что при использовании технологии набухания каучука в пластификаторе происходит более выраженное экранирование макромолекул полимера пластификатором, приводящее к уменьшению взаимодействия наполнитель–полимер [78].

В таблице 3.9 представлены физико-механические свойства вулканизатов, полученных по технологиям № 1 и № 2.

Таблица 3.9 – Физико-механические свойства вулканизатов

Материал	f_p , МПа	f_{100} , МПа	ε_p , %	C (125 °С x 24 ч), %	Км при -55 °С
Технология № 1 – введение ингредиентов последовательно					
ДБС	10,6±0,6	4,4±0,2	297±15	69±1	0,50±0,01
ДОА	10,9±0,4	4,0±0,4	301±11	70±2	0,45±0,02
ДОС	11,0±0,7	4,0±0,2	337±10	72±1	0,48±0,01
Технология № 2 – предварительное набухание каучука в пластификаторе					
ДБС	9,9±0,7	3,8±0,1	256±12	73±3	0,56±0,02
ДОА	10,4±0,5	3,4±0,3	264±16	74±1	0,51±0,03
ДОС	10,3±0,5	3,3±0,2	278±14	75±4	0,53±0,03

Из таблицы 3.9 следует, что резины, полученные по технологии № 2, уступают по своим физико-механическим свойствам резинам, разработанным по технологии № 1. Условное напряжение при 100 % удлинении и относительное удлинение при разрыве снижаются примерно на 13 % и 17 % соответственно, ОДС повышается на 5 % по сравнению с резинами, изготовленными по технологии № 1. Однако вулканизаты, полученные методом предварительного набухания каучука в пластификаторе, характеризуются существенным повышением коэффициента морозостойкости при минус 55 °С (до 12 %). Некоторое ухудшение физико-механических свойств и повышение низкотемпературных свойств резин, полученных по технологии № 2 можно объяснить, как изложено выше, большим экранирующим эффектом пластификаторов, введенных предварительным набуханием каучука, способствующего ослаблению межмолекулярных

взаимодействий в полимере. Кроме того, молекулы пластификатора, возможно частично затрудняют доступ к центрам сшивания, что снижает эффективную плотность сшивки и ОДС.

Таким образом, применение пластификаторов в резинах на основе Hydrin Т6000 не только существенно улучшает их технологические свойства (пластичность, гибкость и подвижность), но и способствует улучшению эксплуатационных характеристик, таких как эластичность и морозостойкость, при одновременном снижении ОДС. Наибольшую эффективность в повышении морозостойкости резин на основе Hydrin Т6000 продемонстрировали пластификаторы ДБС, ДОА и ДОС с линейным строением молекул.

Установлена зависимость физико-механических и низкотемпературных свойств эластомерных материалов на основе Hydrin Т6000 от технологии изготовления. Показано, что при использовании технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе последний проявляет экранирующий эффект, ослабляя взаимодействие наполнитель-полимер и снижая эффективную плотность сшивки. Это, с одной стороны, способствует улучшению низкотемпературных свойств, с другой – ухудшению физико-механических свойств вулканизатов. В дальнейшем для реализации полного технологического потенциала метода предварительного набухания каучука в пластификаторе требуется оптимизация режимов набухания и соотношения «каучук-пластификатор».

3.3 Влияние технического углерода на свойства резин на основе Hydrin Т6000

Введение технического углерода, как правило, не оказывает существенного влияния на температуру стеклования резин, однако значительно изменяет их поведение в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние [12]. Наполнители играют ключевую роль в улучшении физико-механических и технологических свойств полимеров, способствуя также увеличению объема материала и снижению его себестоимости [184]. Эффективность действия технического углерода определяется целым рядом факторов: формой и размером частиц, особенностью адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз

«полимер-наполнитель», а также количеством вводимого наполнителя [59]. В связи с этим, правильный выбор марки и количество технического углерода приобретает важнейшее значение для регулирования технологических свойств резиновых смесей и обеспечения заданного комплекса эксплуатационных характеристик готовых изделий [185].

Для разработки морозостойких резин рекомендовано использование технических углеродов средней активности [186], поскольку они обеспечивают оптимальное соотношение между усилением полимерной матрицы и сохранением эластичности при низких температурах. В работах [48, 49, 145] также показана эффективность применения ТУ средней активности для резин на основе Hydrin Т6000. Применение технического углерода высокой активности способствует увеличению меж- и внутримолекулярных взаимодействий в полимерной матрице, что приводит к чрезмерному упрочнению и повышению хрупкости при низких температурах [187].

На данном этапе работы изучено влияние технического углерода средней активности марки N774 со средним размером частиц 100–124 нм на свойства резин в зависимости от его содержания, а также технического углерода высокой активности марки N330 со средним размером частиц 28–36 нм. Рецептуры резиновых смесей с различным содержанием технического углерода составлены на основе смеси № 7, содержащей тройную систему ускорителей вулканизации (табл. 3.4). Содержание технического углерода в смесях составило 55, 65, 75, 80 и 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

На рисунке 3.6 представлена зависимость динамического модуля накопления G' резиновых смесей от амплитуды деформации (от 1 % до 100 %) по которой можно судить об эффекте Пейна. Эффект Пейна получил достаточно широкое распространение в качестве меры, характеризующей плотность вторичной сетки, образуемой в результате взаимодействия наполнитель-наполнитель, и уровень гистерезисных потерь в наполненных резинах [1, 188–191].

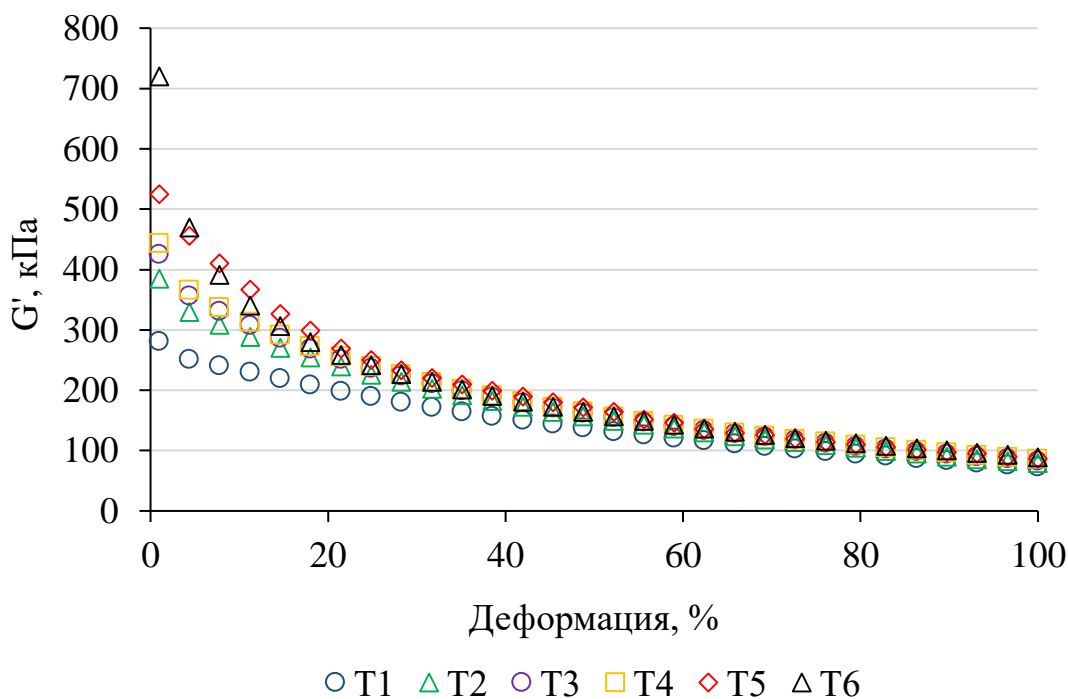


Рисунок 3.6 – Зависимость динамического модуля накопления (G') от амплитуды деформации сдвига резиновых смесей на основе Hydrin T6000

Показано, что с повышением амплитуды деформации у всех резиновых смесей наблюдается уменьшение динамического модуля накопления от высоких значений G'_0 при малых амплитудах деформации (1 %) до относительно малых значений G'_ω при повышенных амплитудах деформации (50-100 %), что свидетельствует о их размягчении (эффект Пейна, G_k) вследствие изменений, происходящих при разрушении и восстановлении физических связей между частицами «наполнитель-наполнитель» и «наполнитель-каучук» при циклическом деформировании резиновых смесей. Во время анализа сначала рвутся связи углерод-углерод – они более сильные, и сопротивление высокое. Далее рвутся связи углерод-полимер (они слабее). Низкое значение эффекта Пейна указывает на лучшее взаимодействие наполнителя и каучука, равномерное распределение техуглерода, а высокое значение говорит о лучшем взаимодействии частиц наполнителя друг с другом (тем больше в смеси комков углерода – хуже распределение в смеси) [192–194]. Согласно адсорбционной теории, чем мельче частицы и выше структурность их поверхности, тем легче они образуют цепочечные и сетчатые структуры, однако тем труднее диспергируются в объеме

каучука [187, 191]. Поэтому закономерно, что с увеличением дозировки техуглерода в резиновой смеси, удельной его поверхности и показателей структурности (при одной степени наполнения) эффект Пейна возрастает: наименьшие значения G' характерны для резиновой смеси Т1, содержащей меньшее количество технического углерода марки N774, наибольшие для Т6, наполненной высокоактивным техническим углеродом марки N330 в количестве 80 мас. ч. [193].

В таблице 3.10 представлены качественные показатели эффекта Пейна резиновых смесей и вулканизатов. Как можно увидеть с ростом содержания ТУ марки N774 значения G_k повышаются, что говорит об увеличении эффекта Пейна. Это обусловлено ухудшением макро- и микродиспергирования наполнителей в объеме эластомерной матрицы, вызванного усилением взаимодействия между частицами наполнителя при увеличении концентрации ТУ [187, 195]. Наименее однородным распределением ТУ и большей степенью взаимодействия наполнитель-наполнитель отличается резиновая смесь Т6, имеющая высокоактивный ТУ марки N330 [189, 193].

Таблица 3.10 – Качественные показатели эффекта Пейна

Показатели	N774					N330
	Обозначение (Содержание ТУ, мас. ч.)					
	T1 (55)	T2 (65)	T3 (75)	T4 (80)	T5 (100)	T6 (80)
Резиновые смеси						
G'_0 , кПа	280,9	385,3	425,2	443,6	525,2	720,4
G'_ω , кПа	72,8	79,3	83,2	85,5	87,1	89,6
G_k , кПа	208,1	306,0	342,0	358,1	438,1	630,8
Вулканизаты						
G'_0 , кПа	1121,9	1295,5	1532,3	1653,8	1796,3	2208,3
G'_ω , кПа	694,2	685,9	766,2	779,6	802,3	607,1
G_k , кПа	427,7	609,6	766,1	874,2	994,0	1601,2

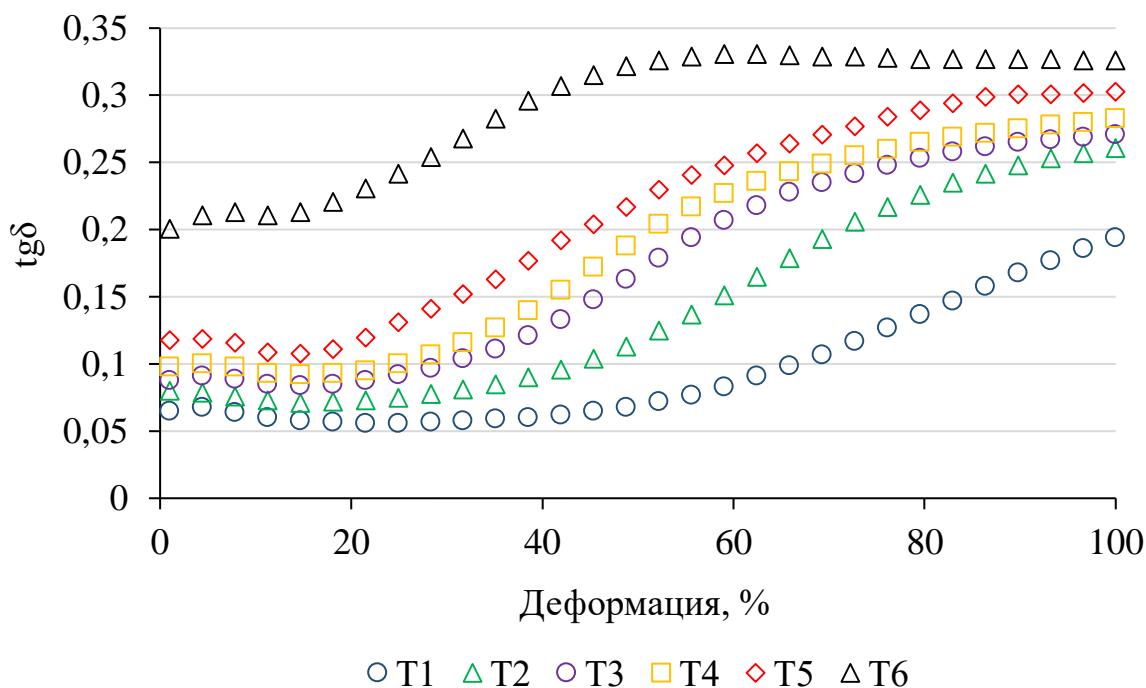


Рисунок 3.7 – Зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) от амплитуды деформации сдвига вулканизатов на основе Hydrin T6000

Как показано на рисунке 3.7 увеличение содержания ТУ, а также его активности и структурности приводит к повышению и гистерезисных потерь, что можно судить по увеличению значений тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) по всему диапазону амплитуды деформации сдвига. Это обусловлено усилением внутреннего трения и значительными затратами энергии на разрушение вторичных агрегатов ТУ. При повышении содержания ТУ до 100 мас. ч. и его структурности формируется развитая сетка «наполнитель-наполнитель», на деформацию которой расходуется дополнительная энергия [189, 196–198]. Формирование данной структуры подтверждается ростом разности крутящих моментов, которая в наполненных системах служит суммарным показателем плотности как вулканизационной сетки, так и физической сетки наполнителя, что хорошо согласуется с данными эффекта Пейна [58, 155].

Физико-механические свойства вулканизатов с разным содержанием технического углерода приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Свойства вулканизатов

№	Показатели	N774					N330
		T1 (55)	T2 (65)	T3 (75)	T4 (80)	T5 (100)	T6 (80)
Вулканизационные характеристики							
1	$\Delta(M_H - M_L)$, дНм	20,2	21,4	22,5	24,1	25,0	25,7
Физико-механические характеристики							
2	f_p , МПа	9,7±0,1	10,1±0,8	10,4±0,3	10,6±0,6	9,6±0,4	13,4±0,5
3	f_{100} , МПа	2,2±0,1	3,3±0,1	4,0±0,1	4,4±0,2	4,5±0,3	4,5±0,1
4	ε_p , %	602±13	474±16	384±17	297±15	265±18	448±21
5	K_M при -55 °С	0,57±0,01	0,56±0,01	0,54±0,02	0,50±0,01	0,42±0,02	0,34±0,02
6	C (125 °Сx24 ч), %	66±3	66±1	68±2	69±1	75±1	77±1
7	H, ед. Шор А	54±0,0	61±1,0	65±0,0	68±1,0	70±1,0	72±0,0
8	ΔM (70 °С x72 ч), %, СЖР-3	6,9±0,4	6,8±0,1	6,6±0,1	6,7±0,1	6,9±0,2	6,6±0,1
9	ΔV , см ³	0,192±	0,197±	0,200±	0,204±	0,207±	0,174±
		0,002	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003

Примечание: H – твердость по Шору А.

Из таблицы 3.11 видно, что увеличение содержания ТУ N774 с 55 до 100 мас. ч. (T1–T5) приводит к снижению относительного удлинения при разрыве, увеличению условного напряжения при 100 % удлинении, твердости и объемного износа, что указывает на прямую зависимость этих характеристик от содержания наполнителя. Вулканизаты, независимо от содержания технического углерода, демонстрируют хорошую стойкость в среде стандартной жидкости СЖР-3. Однако коэффициент морозостойкости при минус 55 °С и остаточная деформация сжатия

до 80 мас. ч. существенно не меняются. При увеличении содержания ТУ до 100 мас. ч. коэффициент морозостойкости снижается на 26 %, а ОДС повышается на 12 %. Это обусловлено формированием развитой вторичной структуры наполнителя, что приводит к ограничению сегментальной подвижности макромолекулярных цепей каучука и значительным гистерезисным потерям, препятствующих полному эластическому восстановлению материала после снятия нагрузки [200]. Наилучшим комплексом физико-механических свойств обладают резины Т1 и Т2, содержащие 55 мас. ч. и 65 мас. ч. ТУ соответственно.

Согласно литературным данным [44], для улучшения эксплуатационных характеристик, в частности снижения показателя ОДС, резины на основе эпихлоргидринового каучука подвергают дополнительному термостатированию. В связи с этим, резина Т4, содержащая 80 мас. ч. ТУ была подвергнута термостатированию при температуре 170 °С в течение 3 ч. Далее по тексту термостатированная резина обозначается как Т4Т. Результаты физико-механических и низкотемпературных характеристик вулканизатов приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Свойства вулканизатов

№	Показатели	Т4	Т4Т
1	f_p , МПа	10,6±0,6	10,9±0,2
2	f_{100} , МПа	4,4±0,2	6,3±0,2
3	ϵ_p , %	297±15,0	210±6,0
4	K_M при -55 °С	0,50±0,01	0,53±0,01
5	С (125 °С x 24 ч), %	69±1,0	39±0,0
6	Н, ед. Шор А	68±1,0	75±0,0
7	ΔM (70 °С x 72 ч), %, СЖР-3	6,7±0,1	7,3±0,5
8	ΔV , см ³	0,204±0,002	0,201±0,002

Из данных таблицы 3.12 видно, что термостатирование приводит к значительному снижению остаточной деформации сжатия от 69 % до 39 %, что

особенно важно для уплотнительных резин. Это обусловлено дополнительным формированием поперечных связей в эластомере, что подтверждает кривая вулканизации (рис. 3.8). При этом другие ключевые показатели изменяются незначительно. Условная прочность при растяжении возрастает на 3 %, условное напряжение при 100 % удлинении – на 43 % и твердость – на 7 ед. Шора А, в то время как относительное удлинение при разрыве снижается на 33 %. Кроме того, при температуре минус 55 °С наблюдается улучшение коэффициента морозостойкости при растяжении на 6 %. Следовательно, при разработки уплотнительных резин на основе ЭХГК марки Hydrin T6000 термостатирование готовых РТИ после вулканизации является предпочтительным технологическим решением.

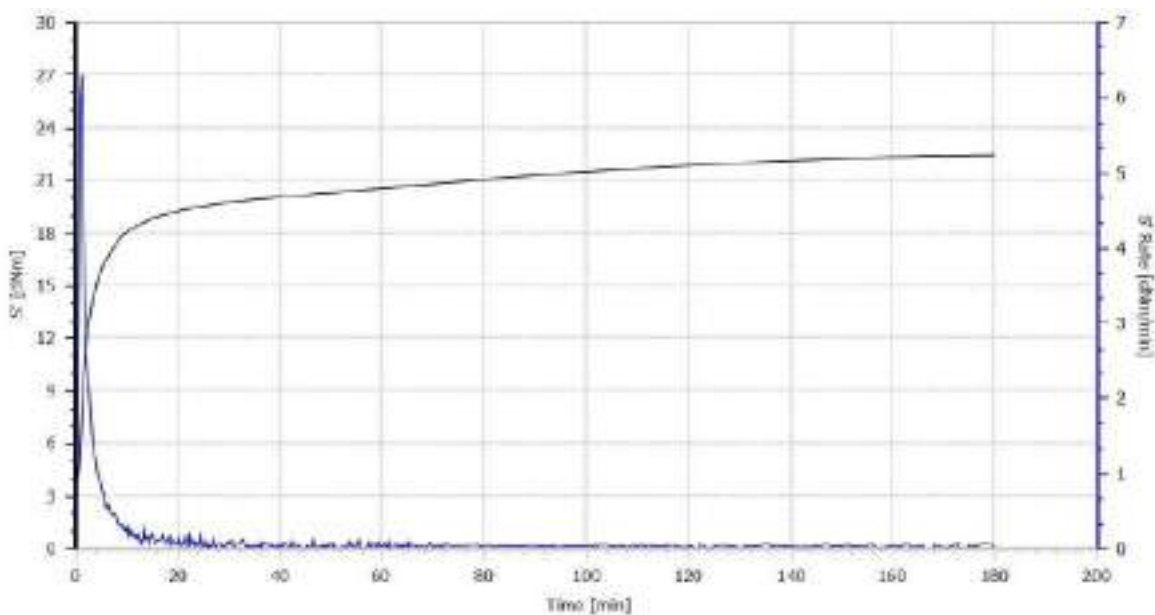


Рисунок 3.8 – Кинетика вулканизации при 170 °С в течение 180 мин

Таким образом, сравнительный анализ свойств резин на основе Hydrin T6000 показал, что использование более активного техуглерода марки N330 улучшает упруго-прочностные характеристики, твердость, износостойкость резин, но при этом снижает морозостойкость и увеличивает остаточную деформацию сжатия. Повышение содержания в эластомерной матрице ТУ средней активности марки N774 сопровождается закономерным увеличением жесткости (условное напряжение при 100 % удлинении и твердость) и снижением эластичности резин.

Установлено, что оптимальный уровень физико-механических свойств резин сохраняется при содержании ТУ N774, не превышающего 80 мас. ч. При этом для значительного снижения ОДС резин на основе Hydrin T6000, важного показателя для уплотнительных изделий, рекомендуется дополнительное термостатирование после вулканизации.

3.4 Выводы по главе 3

1. Установлено, что для разработки морозостойких резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000 предпочтительно использовать тройную систему ускорителей вулканизации «МБТ–ТМТД–ДФГ», которая позволила получить резины с повышенным комплексом физико-механических и низкотемпературных свойств благодаря формированию вулканизационной пространственной сетки с разной степенью сульфидности и определенной густоты.

2. Выявлено, что наиболее эффективными пластификаторами для повышения морозостойкости резин на основе Hydrin T6000 являются ДБС, ДОА и ДОС. Высокая эффективность данных пластификаторов обусловлена их линейной молекулярной структурой, хорошей совместимостью с каучуком и низкой вязкостью, что в совокупности обеспечивает лучшую сегментальную подвижность макромолекул каучука при низких температурах и обеспечивает повышение морозостойкости: коэффициент морозостойкости при минус 55 °С увеличивается на 67–70 % по сравнению с резиной без пластификатора.

3. Установлена зависимость физико-механических и низкотемпературных свойств эластомерных материалов на основе Hydrin T6000 от технологии изготовления. Использование технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе способствует улучшению технологичности резиновых смесей и повышению морозостойкости резин на основе Hydrin T6000 до 12 % при минус 55 °С, что подтверждает перспективность применения данной технологии. В дальнейшем для реализации полного технологического потенциала метода предварительного набухания каучука в пластификаторе требуется оптимизация режимов набухания и соотношения «каучук-пластификатор».

4. Показано, что для разработки морозостойких резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrip T6000 целесообразно применять технический углерод средней активности. В частности, ТУ марки N774 в диапазоне наполнения 65–80 мас. ч. позволяет обеспечить сбалансированный комплекс физико-механических и низкотемпературных свойств.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ РЕЗИН ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕМАЛЬНО ХОЛОДНОГО КЛИМАТА РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

Одним из наиболее эффективных способов замедления процессов деструкции и избыточного структурирования, протекающих в эластомерах при воздействии климатических факторов в процессе эксплуатации и хранения, является введение в состав резиновой смеси специальных веществ – стабилизаторов [86]. Эти соединения предотвращают образование свободных радикалов или взаимодействуют с ними, переводя в неактивную форму [201]. В резиновой промышленности наибольшее распространение получили ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы [11, 44, 91]. Они прерывают цепь окисления в макромолекуле каучука, легко отдавая атом водорода NH-группы (ароматические амины) или OH-группы (фенолы) радикалам, тем самым дезактивируя их [92]. В результате чего окисление каучука в присутствии стабилизаторов протекает значительно медленнее, повышая стойкость резин к старению [57, 84, 202].

Особую значимость имеют пространственно-затрудненные фенолы. Обладая низкой токсичностью и нелетучестью, они не вызывают окрашивания вулканизаторов [44, 202] и, в отличие от аминных стабилизаторов, исключают риск образования канцерогенных нитрозоаминов, что является существенным экологическим преимуществом их производства и применения [103, 104].

В связи с этим, данная глава посвящена исследованию влияния пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов на климатическую стойкость резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000 в натуральных условиях Республики Саха (Якутия).

Благодаря экстремальным природно-климатическим условиям Республика Саха (Якутия) является уникальной площадкой для проведения испытаний по

оценке надежности и долговечности полимерных материалов, а также для проверки эффективности стабилизаторов при эксплуатации в узлах техники Севера [126]. При этом полноценный анализ процессов старения резин, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами, помимо экспонирования на открытом атмосферном воздухе, требует проведения комплекса испытаний в рабочих жидкостях в широком температурном диапазоне, соответствующем температурам эксплуатации.

В качестве стабилизаторов использованы пространственно-затруднённые фенолы: Стафен, СО-3, СО-4 [112, 113]. Для сравнения свойств использован широко распространенный в резиновой промышленности аминный стабилизатор БРРД [202]. Выбранные фенольные стабилизаторы характеризуются высокой эффективностью для широкого ассортимента полимерных материалов, освоены на опытном производстве НИОХ СО РАН, входящим в перечень предприятий по дорожной карте Правительства РФ по развитию производства малотоннажной химии от 29 декабря 2021 г. № 3973-р [203].

Рецептура резиновых смесей на основе ЭХГК марки Hydriin T6000 составлена на основе смеси №3, содержащей двойную систему ускорителей вулканизации (табл. 3.2). Стабилизаторы добавлены в резиновую смесь в количестве 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Образцы резин экспонировали в течение 24 месяцев, начиная с июля 2017 г. по июль 2019 г.:

- на открытой атмосферной площадке климатического полигона Института проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск);
- в среде нефти Талаканского месторождения;
- в среде индустриального масла И-50А.

Экспонирование в агрессивных средах проводили в помещении, где температура окружающего воздуха варьировалась в январе от -3 до $+1$ °С и в июле – от $+17$ до $+20$ °С (рис. 4.1).



а



б



в



г

Рисунок 4.1 – Экспонирование образцов на климатическом полигоне ИПНГ СО РАН (а, б, в) и в помещении (г)

Периодичность выемки образцов составила 1, 3, 6, 12, 18 и 24 месяцев. В качестве показателей изменения свойств выбраны показатели условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, определяемые в соответствии с ГОСТ 270-75 [136], а также твердость по Шору А по ГОСТ 263-75 [143] и степень набухания в рабочих средах по ГОСТ 9.030-74 [131]. Изменения свойств резин при естественном старении в климатических условиях, характерных для города Якутска, определяли согласно ГОСТ 9.066-76 [142].

4.1 Климатические условия г. Якутска в период экспонирования

Республика Саха (Якутия) не только самый большой регион России, но и самый суровый по климатическим условиям [204]. Температура воздуха здесь понижается до минус 60 °С и ниже, климат отличается продолжительным зимним

и коротким летним периодами. По результатам многолетних наблюдений среднегодовая температура в этих районах ниже минус 10 °С. Годовой перепад температуры воздуха составляет около 100 °С, а суточный до 35 °С в весенний и осенний периоды [126]. Согласно климатическому районированию по ГОСТ 16350-80 территория Якутии относится к районам с очень холодным климатом, с представительными пунктами: г. Якутск, с. Оймякон, п. Тикси. Практически вся территория лежит в пределах арктического и субарктического климатических поясов и характеризуется наличием многолетнемерзлых пород. И как показывает анализ зоны холодного климата, Центральная Якутия, к которой относится г. Якутск, является наиболее жесткой в климатическом отношении [205].

Снежный покров в Центральной Якутии сохраняется в течение 205–215 дней (с октября по начала мая). Для зимнего периода при температуре ниже минус 50 °С характерны устойчивые туманы, возникающие вследствие кристаллизации атмосферного водяного пара. Среднегодовая влажность воздуха составляет 65 %, а количество циклов перехода температуры через 0 °С достигает 54 дней в году. Радиационный режим в период с марта по сентябрь характеризуется высокой интенсивностью солнечной радиации при безоблачном небе и достигает 0,84–0,92 кДж/(м²·с). Высокая прозрачность атмосферы (0,74–0,88) способствует интенсивному прохождению глубокого ультрафиолета до поверхности Земли. Кроме того, ежегодно фиксируется в среднем 10–13 дней с грозами и 5–15 дней с метелями [206–208].

Климатические показатели г. Якутска за период экспонирования с 2017 по 2019 годы приведены в таблице 4.1.

На рисунке 4.2 показаны среднесуточные максимальные и минимальные температуры, зарегистрированные в г. Якутске с июля 2017 года по июль 2019 года. Согласно данным ФГБУ «Якутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», за весь период натурной экспозиции максимальная среднемесячная температура была зафиксирована в июле 2018 года и составила плюс 36,1 °С. Минимальное значение среднемесячной температуры отмечено в декабре 2017 года и равно минус 48 °С.

Таблица 4.1 – Климатические показатели г. Якутска [209]

Наименование характеристики	Значение		
	2017	2018	2019
Среднегодовая относительная влажность воздуха, %	66	67	67
Суммарное количество дней с осадками, сут.	42	44	40
Суммарное количество солнечных дней, сут.	84	80	94
Суммарное количество облачных дней, сут.	239	241	231
Среднегодовая скорость ветра, м/с	2,2	2,1	1,8

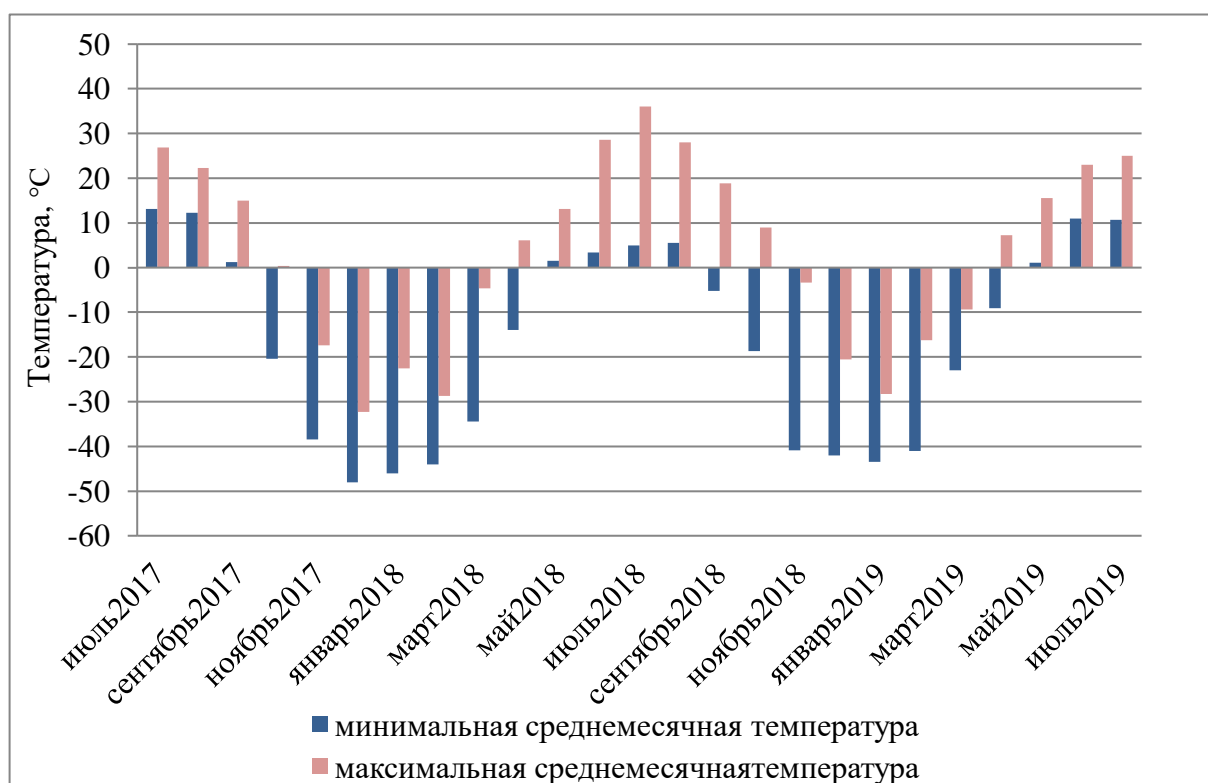


Рисунок 4.2 – Температура воздуха в Якутске с июля 2017 г. по июль 2019 г.

4.2 Изменение свойств резин после натурной экспозиции на открытой атмосферной площадке

В зависимости от химической природы каучуков, составляющих основу резины, и от состава резиновой смеси возможны различные варианты изменения физико-механических характеристик резин при натурной экспозиции в среде воздуха. ЭХГК относится к группе каучуков, обладающих высокой устойчивостью к воздействию кислорода и озона благодаря отсутствию непредельных связей в

основной цепи макромолекул и присутствию заместителей с отрицательным индукционным эффектом, которые препятствуют процессу окисления [56, 57]. Тем не менее, при проведении открытой натурной экспозиции образцов в условиях резко континентального холодного климата Республики Саха (Якутия) наблюдаются существенные изменения упруго-прочностных характеристик резин на основе Hydripn T6000. Данные об изменениях физико-механических свойств резин на основе Hydripn T6000 после экспозиции на открытом атмосферном воздухе представлены в таблице 4.2. Следует отметить, что наиболее заметным изменением подвергается показатель условной прочности при растяжении: максимальное увеличение этого показателя составило +46,6 % для резины со стабилизатором СО-3. Максимальное изменение относительного удлинения составило -30,5 % (резина со стабилизатором СО-4). Несмотря на это, в целом за 18 месяцев экспозиции изменение данного показателя не превысило 22 %.

Таблица 4.2 – Изменение физико-механических свойств резин при экспонировании на атмосферном воздухе

Образцы резин	Изменение показателей	Продолжительность экспозиции, мес.						
		2017 г.		2018 г.			2019 г.	
		Август	Октябрь	Январь	Апрель	Июль	Январь	Июль
ЭХГК	Δf_p , %	+7,2	+30,1	+15,6	+31,3	+21,7	+44,5	-8,4
	$\Delta \varepsilon_p$, %	-4,7	+6,8	-6,8	+11,5	-5,2	+13,6	-29,8
	ΔH , ед. Шор А	+3,0	+6,0	+5,0	+3,0	+1,0	+2,0	+6,0
СО-3	Δf_p , %	+16,6	+24,4	+33,3	+36,6	+28,8	+46,6	+34,4
	$\Delta \varepsilon_p$, %	+7,6	+13,1	+12,1	+20,7	+0,5	+21,7	-0,87
	ΔH , ед. Шор А	+2,0	+4,0	+2,0	+2,0	+2,0	+3,0	+6,0
СО-4	Δf_p , %	+8,6	+18,3	+35,5	+21,5	+20,4	+36,6	-5,8
	$\Delta \varepsilon_p$, %	+11,6	0,0	+12,4	-4,9	-10,8	+7,4	-30,5
	ΔH , ед. Шор А	+4,0	+3,0	+4,0	+4,0	+5,0	+3,0	+7,0

Стафен	Δf_p , %	+3,8	-0,9	+4,8	+4,8	+7,2	+8,7	+6,7
	$\Delta \varepsilon_p$, %	+6,3	-5,5	-10,2	-2,9	-9,6	-11,8	-12,9
	ΔH , ед. Шор А	+3,0	+2,0	+3,0	+2,0	+3,0	+3,0	+3,0
6PPD	Δf_p , %	+25,3	+32,5	+38,5	+30,1	+18,0	+42,1	+36,1
	$\Delta \varepsilon_p$, %	+13,3	+17,4	+15,9	+4,6	-11,2	+12,3	-1,8
	ΔH , ед. Шор А	+1,0	+4,0	+1,0	+3,0	+5,0	+2,0	+5,0

Примечание: Δf_p – изменение условной прочности при растяжении; $\Delta \varepsilon_p$ – изменение относительного удлинения при разрыве; ΔH – изменение твердости по Шору А.

Наилучшие показатели стабильности свойств при экспозиции на открытом атмосферном воздухе, независимо от её продолжительности, показала резина, содержащая стабилизатор Стафен. Максимальные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости резин составили соответственно +8,7 %, -12,9 % и +3,0 ед. Шора А. Тогда как у других резин изменения условной прочности при растяжении достигали до +46,6 %, относительного удлинения до -30,5 %, а твердости до +7,0 ед. Шора А. Известно, что в процессе старения резин протекают конкурирующие процессы, такие как дополнительное структурирование материала и деструкция полимерных цепей [202, 210]. Анализ динамики физико-механических показателей свидетельствует о доминировании процессов структурирования на протяжении всего периода экспонирования. У резины без стабилизатора и со стабилизатором СО-4 после двух лет экспозиции, вероятно, начинается избыточное структурирование, что подтверждается отрицательными значениями изменений условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также максимальным изменением твердости. Согласно представлениям физикохимии полимеров [56, 211], непрерывное повышение твердости является прямым следствием уплотнения пространственной сетки, что исключает преобладание деструкции на данном этапе старения. Указанные изменения в вулканизатах подтверждаются структурными исследованиями (рис. 4.3, табл. 4.3). Тем не менее, для более детального изучения

возможностей активации процессов деструкции необходимо проведение испытаний при более длительных сроках экспонирования.

На рисунке 4.3 представлены микрофотографии низкотемпературных сколов резин после 24-месячного атмосферного старения на открытом атмосферном воздухе, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55VP (Carl Zeiss, Германия).

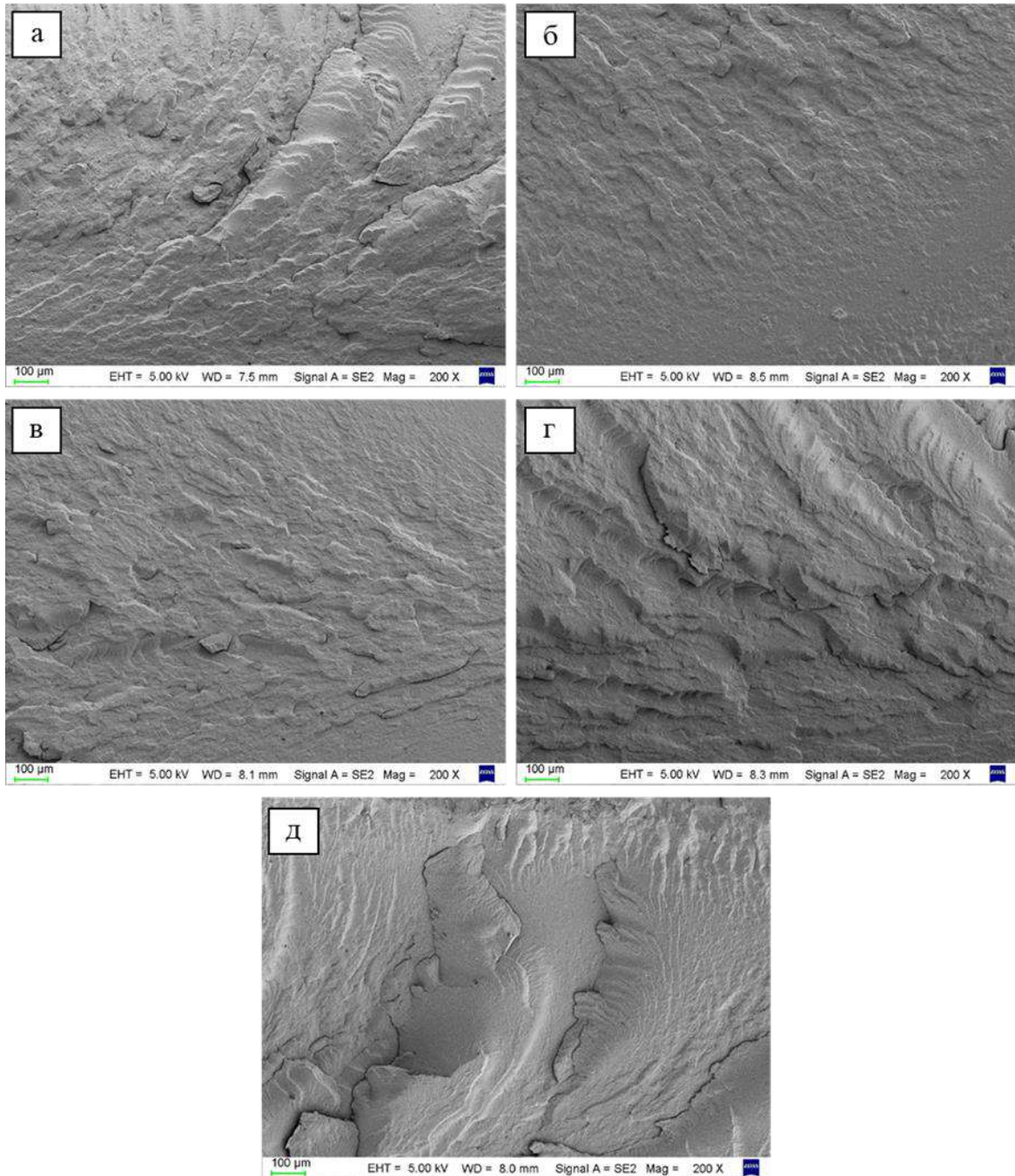


Рисунок 4.3 – Микрофотографии низкотемпературных сколов резин после старения на атмосферном воздухе при х200: а – ЭХГК, б – ЭХГК+Стафен, в – ЭХГК+6PPD, г – ЭХГК+СО-3, д – ЭХГК+СО-4

Из рисунка 4.3 видно, что после двух лет атмосферного экспонирования на открытом воздухе, в образцах резин наблюдаются существенные структурные изменения, коррелирующие с физико-механическими показателями. На поверхности образцов наблюдаются четкие трещины, которые в свою очередь являются концентраторами напряжений и инициируют процесс разрушения [212]. Выраженные поверхностные дефекты характерны для резин без стабилизатора (рис. 4.3а) и со стабилизатором СО-4 (рис. 4.3д), у которых развивается избыточное структурирование. Из всех исследованных резин наиболее сохраненная структура наблюдается для резин со стабилизатором Стафен.

Структурные и физико-механические исследования резин были дополнены исследованиями ИК-спектроскопии образцов до и после старения. Данные ИК-спектроскопии подтверждают корреляцию между структурой и изменением физико-механических показателей образцов в процессе климатического старения, а также позволяют оценить эффективное действие стабилизаторов. Согласно [213], старение резин сопровождается накоплением кислородсодержащих групп (гидроксильных, эфирных, карбонильных, карбоксильных), протекающим параллельно с деструкцией макромолекул и их структурированием через кислородные мостики. Поскольку баланс этих конкурирующих процессов определяется составом вулканизатов, степень окисления резиновых образцов на основе Hydriп Т6000 оценивали по изменению спектральных индексов кислородсодержащих групп (эфирного, карбонильного и гидроксильного). Расчет проводили по приросту интенсивности характеристических полос поглощения: 1094 см^{-1} (валентные колебания эфирных связей С–О–С), 1732 см^{-1} (валентные колебания карбонильных групп С=О) и 3304 см^{-1} (валентные колебания гидроксильных групп –ОН). В качестве внутреннего стандарта использовали полосу деформационных колебаний метиленовых групп (–СН₂–) при 1448 см^{-1} . Интерпретация спектров и отнесение полос поглощения выполнены в соответствии с [214].

Относительные коэффициенты поглощения рассчитывались по формуле [215]:

$$Dv' = \frac{D_v}{D_{1448}}, \quad (4.1)$$

где Dv' – оптическая плотность полосы поглощения соответствующего пика, см^{-1} ;
 D_{1448} – оптическая плотность полосы поглощения метиленовых групп, см^{-1} .

В таблице 4.3 приведены числовые значения относительных коэффициентов поглощения для кислородсодержащих групп образцов без старения и после 24-месячного атмосферного старения.

Таблица 4.3 – Относительные коэффициенты поглощения кислородсодержащих групп образцов на основе Hydriin T6000

Образцы	ЭХГК	Стафен	6PPD	СО-3	СО-4
Эфирный индекс					
Без старения	6,774	6,33	6,224	6,642	6,908
После старения	124,043	11,684	24,719	11,06	34,84
Карбонильный индекс					
Без старения	0,734	0,805	0,846	0,765	0,714
После старения	19,787	2,266	6,219	2,774	8,64
Гидроксильный индекс					
Без старения	0,121	0,116	0,171	0,134	0,141
После старения	20,426	0,992	2,254	1,426	4,52

Анализ данных, представленных в таблице 4.3, свидетельствует о протекании глубоких химических превращений в поверхностном слое вулканизатов в процессе климатических испытаний. Сравнение значений Dv' исходных и экспонированных в течение 24 месяцев образцов указывает на одновременное протекание процессов структурирования и деструкции. Наиболее интенсивное накопление продуктов старения зафиксировано у резины без стабилизатора. Рост эфирного индекса свидетельствует о вторичном структурировании макромолекул каучука через кислородные мостики. Согласно теории Н.М. Эмануэля [216], формирование простых эфирных связей может происходить при рекомбинации алкоксильных радикалов: $RO\cdot + R\cdot \rightarrow ROR$. Параллельно со структурированием зафиксировано увеличение содержания карбонильных групп ($C=O$), особенно выраженное у нестабилизированной резины. Рост концентрации $C=O$ свидетельствует об

интенсивном протекании термоокислительных процессов [217, 218]. Значительное расширение полосы поглощения в области 3304 см^{-1} на фоне роста карбонильного индекса подтверждает образование карбоксильных групп, что не противоречит возможности протекания реакций, ведущих к деструкции полимерных цепей.

Введение стабилизаторов приводит к существенному ингибированию окислительных процессов, протекающих в структуре полимера. Хотя в процессе старения у стабилизированных резин наблюдается рост спектральных индексов, но значения относительных коэффициентов поглощения во всех анализируемых областях спектра остаются значительно меньшими по сравнению с резиной без стабилизатора. Это подтверждает высокую защитную эффективность стабилизаторов в повышении устойчивости резин на основе Hydrin T6000, при этом наиболее выраженное действие проявляют Стафен и СО-3. Некоторое повышение спектральных индексов для резины со стабилизатором СО-4 (относительно других стабилизаторов) обусловлено наличием в его структуре лабильных дисульфидных связей, гомолитический разрыв которых инициирует вторичные процессы структурирования полимерных цепей.

4.3 Изменение свойств резин при воздействии агрессивных сред

Старение резины в условиях контакта с углеводородными рабочими средами существенно отличается от процесса старения на воздухе. Поэтому образцы резин подвергли экспозиции в среде нефти Талаканского месторождения и индустриального масла И-50А. При контакте резин с агрессивной средой одновременно протекают несколько процессов: набухание резин в рабочей среде, вымывание из резин низкомолекулярных добавок (пластификаторов, стабилизаторов и др.), сшивание или деструкция макромолекул при повышенной температуре или химическом взаимодействии со средой, превращение пространственной сетки под воздействием химически агрессивной жидкости [6, 8, 202, 219].

На рисунках 4.4 и 4.5 представлены данные степени набухания резин после выдержки в среде индустриального масла И-50А и нефти. Известно, что

нефтепродукты по отношению к резинам являются лишь активной физической средой, не вызывающей глубоких структурных изменений с разрушением химических связей в макромолекуле каучука. Пространственная сетка вулканизатов препятствует их растворению – вулканизат только набухает [220]. Химический состав и вязкость нефтепродуктов существенно влияют на степень набухания [221]. Среди углеводородов нефти наибольшую степень агрессивности проявляют нафтеновые и ароматические углеводороды [222], содержание которых в нефти Талаканского месторождения составляет 32,5 % [223], а в промышленных маслах около 22 %.

Известно, что кинематическая вязкость масла И-50А при 50 °С составляет 62 мм²/с [129], а нефти Талаканского месторождения – 7,3 мм²/с [6]. Это различие напрямую сказывается на набухании резин: в масле И-50А оно незначительно, максимум составляет 1,2 %, тогда как в среде нефти достигает 18,3 %. Полученные значения не превышают предельных значений степени набухания для уплотнительных деталей [5]. Следует отметить, что в течение всего периода экспозиции в среде масла И-50А значение степени набухания оставалось стабильным и находилось в диапазоне от минус 0,2 до 1,2 %. Тем не менее несмотря на незначительный диапазон колебаний, выявленная динамика закономерно связана с температурными условиями помещения.

При экспозиции в среде масла И-50А в течение 6 месяцев наблюдается постепенное уменьшение степени набухания резин. При снижении температуры помещения до минус 3 °С (после 6 месяцев экспозиции), значения степени набухания составляют от 0,3 % до минус 0,2 %. Отрицательное значение степени набухания свидетельствуют о протекании процессов вымывания пластификатора из резины. Это можно объяснить тем, что при одной и той же отрицательной температуре вязкость пластификатора будет меньше, чем у загустевшего масла И-50А [8, 126]. При дальнейшей экспозиции с повышением температуры помещения до плюс 20 °С начинает происходить интенсификация процессов диффузии углеводородов рабочей среды в резину, приводящих к увеличению степени набухания образцов до 1,2 % с ее закономерным повторным уменьшением в зимнее

время. Однако в январе второго года степень набухания остается положительной, поскольку после первого цикла «набухание-вымывание» содержание пластификатора в резине снижается, а пространственная сетка уплотняется, замедляя скорость экстракции пластификатора. Вследствие установления динамического равновесия между вымыванием пластификатора и диффузией углеводородной среды в резину положительные значения степени набухания фиксируются даже при отрицательных температурах.

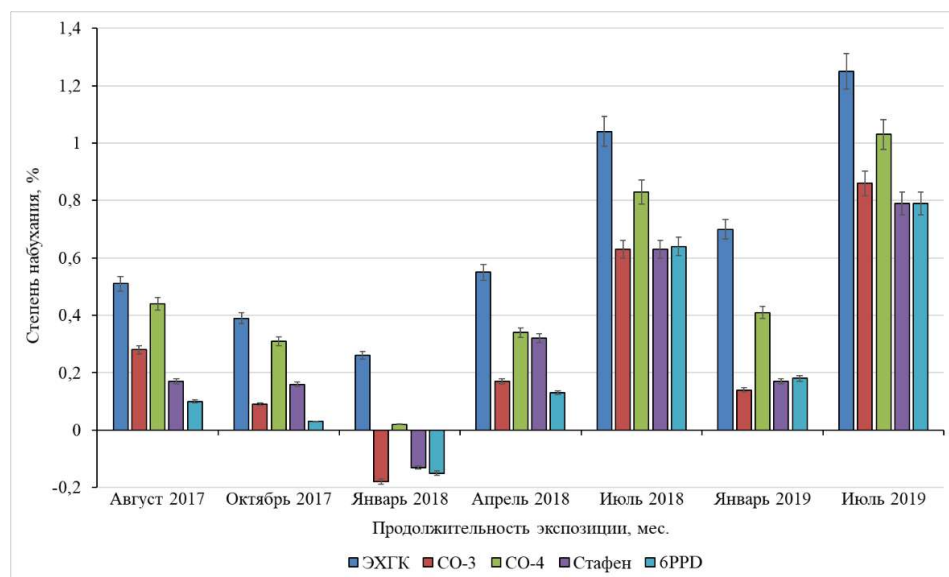


Рисунок 4.4 – Зависимость степени набухания резин на основе Hydrin T6000 от продолжительности выдержки в индустриальном масле И-50А

В среде нефти отмечается значительное набухание резин до 18,3 % уже в первые месяцы экспозиции (рис. 4.5), что обусловлено более агрессивным действием нефти и ее низкой вязкостью [8]. После 6 месяцев выдержки степень набухания незначительно снижается до 16,4 % с ее последующим обратным увеличением до 17,9 % при дальнейшей экспозиции. Как и в случае с И-50А, это можно объяснить замедлением процессов диффузии углеводородов нефти в массу образцов в холодное время и интенсификацией этих процессов при постепенном повышении температуры помещения. При дальнейшем экспонировании образцов в нефти наблюдается отличающееся от И-50А протекание процессов набухания и вымывания. Минимальные значения степени набухания до 11,6 % зафиксированы в летний период, когда температура помещения достигает максимальных значений,

что можно объяснить протеканием процессов вымывания. В зимний период с понижением температуры помещения, за счет компенсации вымывания ингредиентов резины встречным проникновением нефти, наблюдается увеличение степени набухания до 16,8 %.

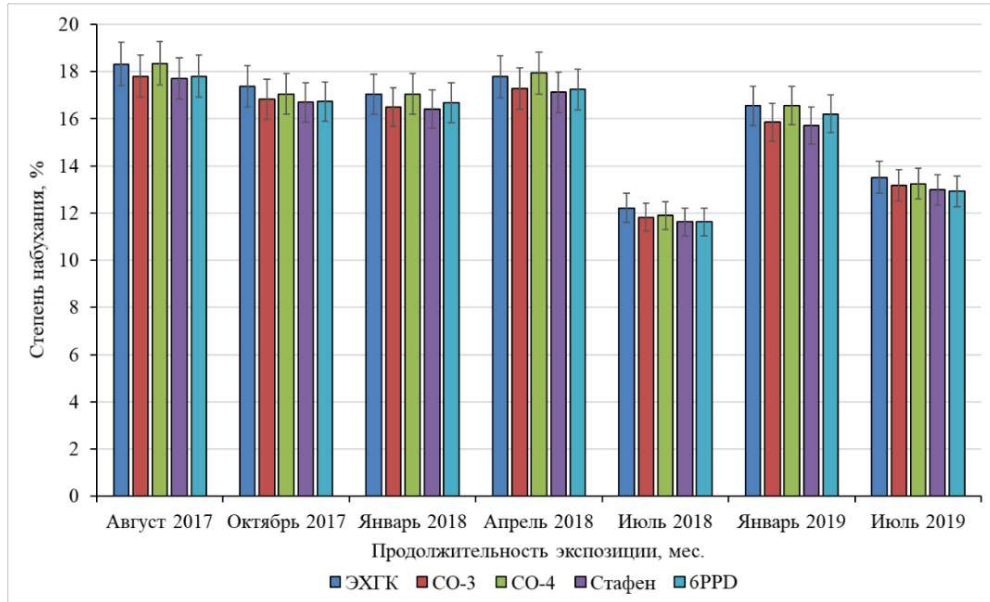


Рисунок 4.5 – Зависимость степени набухания резин на основе Hydrin T6000 от продолжительности выдержки в среде нефти

В таблицах 4.4 и 4.5 представлены изменения физико-механических свойств резин, выдержанных в среде индустриального масла И-50А и нефти Талаканского месторождения. У всех исследованных образцов резин, в обеих рабочих средах, в основном наблюдается повышение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости по Шору А, что можно объяснить незначительным набуханием резин в этой среде. Как известно [224], вследствие более равномерного распределения напряжений малая степень набухания благоприятно влияет на прочностные свойства резин и увеличение гибкости цепных макромолекул, способствующей их ориентации при растяжении. Также следует отметить, когда происходит наибольшее набухание резин в летние периоды, как было отмечено ранее (рис. 4.4), наблюдаются наименьшие изменения прочности и относительного удлинения, что связано с влиянием диффузионных процессов, интенсифицирующихся при повышенной температуре [8, 202].

Таблица 4.4 – Изменение свойств резин на основе Hydriin T6000, выдержанных в индустриальном масле И-50А

Образцы резин	Изменение показателей	Продолжительность экспозиции, мес.						
		2017 г.		2018 г.			2019 г.	
		Август	Октябрь	Январь	Апрель	Июль	Январь	Июль
ЭХГК	Δf_p , %	+21,6	+36,1	+19,3	+21,7	+14,5	+21,7	+12,0
	$\Delta \epsilon_p$, %	+5,0	+19,0	+16,7	+20,4	+9,9	-0,5	-11,0
	ΔH , ед. Шор А	+3,0	+4,0	+4,0	+3,0	+1,0	+1,0	+2,0
СО-3	Δf_p , %	+16,6	+26,6	+24,4	+17,8	+8,9	+18,8	+8,9
	$\Delta \epsilon_p$, %	+15,6	+23,7	+14,1	+20,7	+0,5	+12,6	-7,6
	ΔH , ед. Шор А	+2,0	+2,0	+1,0	+3,0	+2,0	0	+2,0
СО-4	Δf_p , %	+12,9	+15,1	+25,8	+26,9	+11,8	+26,8	+10,7
	$\Delta \epsilon_p$, %	+4,6	+5,8	+12,0	+17,0	+2,9	+10,4	-7,9
	ΔH , ед. Шор А	+3,0	+3,0	+2,0	+1,0	+2,0	+1,0	+3,0
Стафен	Δf_p , %	-2,9	-10,6	-1,9	+12,6	+3,9	+12,6	+1,9
	$\Delta \epsilon_p$, %	-2,9	-13,1	-8,1	+7,2	-5,5	-5,1	-19,5
	ΔH , ед. Шор А	+3,0	+2,0	+2,0	+1,0	-1,0	-2,0	+1,0
6PPD	Δf_p , %	+27,7	+32,5	+33,7	+33,7	-6,0	+30,1	+21,7
	$\Delta \epsilon_p$, %	+24,1	+33,3	+23,1	+23,6	-5,1	+12,8	-10,8
	ΔH , ед. Шор А	+1,0	+1,0	+2,0	+2,0	+1,0	0	+1,0

За весь период экспонирования наибольшую стабильность свойств в индустриальном масле И-50А показала резина, содержащая Стафен, у которой наибольшее увеличение условной прочности при растяжении составило 12,6 %, а уменьшение относительного удлинения при разрыве составило 19,5 %. Когда как у резины без стабилизатора, и у резины, содержащей 6PPD, условная прочность при растяжении увеличилась на 36,1 % и 33,7 %, соответственно. Наибольшее изменение относительного удлинения при разрыве наблюдается у резин,

содержащих СО-3 (+23,7 %) и 6PPD (+33,3 %). Такое проявление свойств, в случае Стафена, по сравнению с другими стабилизаторами, можно связать с наличием объемных заместителей в о- и п- положениях, создающих стерические препятствия [225].

Таблица 4.5 – Изменение свойств резин на основе каучука Hydrin T6000, выдержанных в среде нефти

Образцы резин	Изменение показателей	Продолжительность экспозиции, мес.						
		2017 г.		2018 г.			2019 г.	
		Август	Октябрь	Январь	Апрель	Июль	Январь	Июль
ЭХГК	Δf_p , %	0	+2,4	+2,4	+4,8	+12,0	+3,6	+9,6
	$\Delta \epsilon_p$, %	+36,0	+31,0	+18,8	+33,5	+31,9	+37,7	+55,0
	ΔH , ед. Шор А	-5,0	-6,0	-6,0	-5,0	-8,0	-10,0	-7,0
СО-3	Δf_p , %	-5,5	-2,2	+3,3	-1,1	-10	+1,1	-4,4
	$\Delta \epsilon_p$, %	+30,8	+38,8	+46,5	+46,9	+25,3	+18,2	+28,3
	ΔH , ед. Шор А	-4,0	-5,0	-6,0	-7,0	-8,0	-11,0	-8,0
СО-4	Δf_p , %	-5,4	-8,6	+6,5	-2,2	-4,3	+7,5	-8,6
	$\Delta \epsilon_p$, %	+31,1	+18,7	+39,4	+33,2	+23,2	+24,9	+16,6
	ΔH , ед. Шор А	-5,0	-5,0	-7,0	-7,0	-7,0	-11,0	-7,0
Стафен	Δf_p , %	-17,4	-13,6	-11,7	-11,7	-13,6	+0,9	-11,6
	$\Delta \epsilon_p$, %	+8,9	+23,7	+11,0	+9,3	+5,9	+28,4	+21,2
	ΔH , ед. Шор А	-6,0	-5,0	-10,0	-8,0	-9,0	-12,0	-9,0
6PPD	Δf_p , %	-1,2	-1,2	+10,8	+8,4	+9,6	+14,4	+6,0
	$\Delta \epsilon_p$, %	+38,9	+37,4	+43,5	+45,1	+40,0	+54,8	+20,5
	ΔH , ед. Шор А	-3,0	-7,0	-6,0	-9,0	-9,0	-11,0	+9,0

При контакте с нефтью наблюдается некоторое понижение условной прочности при растяжении и твердости, а также резкое повышение относительного

удлинения при разрыве всех резин по сравнению с резинами, контактирующими с индустриальным маслом (табл. 4.5).

Динамика изменения физико-механических свойств коррелирует с кинетикой набухания образцов в нефти (рис. 4.5). Сравнение изменений показателей резин на протяжении всей экспозиции в среде нефти показало, что наилучшую стабильность свойств имеют резины, содержащие стабилизаторы СО-4 и Стафен.

4.4 Выводе по главе 4

1. Доказана высокая эффективность пространственно-затрудненных фенолов как стабилизаторов для резин на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin Т6000 в условиях климатического воздействия. Установлено, что за весь период экспонирования в различных средах данные стабилизаторы характеризуются минимальными изменениями физико-механических показателей по сравнению с резинами без стабилизатора.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что под воздействием климатических факторов в вулканизатах на основе Hydrin Т6000 протекают глубокие структурно-химические превращения. Кинетика данных процессов оценена по накоплению в структуре эластомера кислородсодержащих групп различной природы и доказано протекание конкурирующих процессов избыточного структурирования и деструкции эластомерной матрицы.

3. Выявлено, что стабилизатор Стафен обеспечивает максимальное сохранение эксплуатационных свойств резин как на открытом атмосферном воздухе, так и в агрессивных рабочих средах. Добавление всего 1 мас. ч. на 100 мас. ч каучука позволяет эффективно подавлять процессы старения Hydrin Т6000, обеспечивая стабильность структуры и свойств резин.

ГЛАВА 5. ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ РЕЗИН НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ РЕСПУБЛИКИ САХА (ЯКУТИЯ)

Республика Саха (Якутия) – уникальный регион Российской Федерации, известный своими экстремальными природно-климатическими условиями и богатством природных ресурсов, таких как алмазы, золото, нефть, природный газ, уголь и т. д. [226]. В регионе функционируют крупные добывающие предприятия, такие как АК «АЛРОСА», ООО «Эльгауголь», ПАО «ЯТЭК», ООО «Нерюнгри-Металлик», ПАО «Сургутнефтегаз», АО ХК «Якутуголь» и иные, обеспечивающие ключевой вклад в экономику региона и страны в целом.

Как известно [1–3], в условиях Крайнего Севера свыше 30 % выхода из строя техники приходится именно на отказ резинотехнических изделий (РТИ), входящих в состав уплотнительных устройств. Основными причинами выхода из строя РТИ являются недостаточная морозостойкость, деструкция под воздействием агрессивных сред, резкие перепады температур, износ, механические повреждения (задиры) и прочие факторы [227]. В свою очередь, разрушения эластомерных уплотнений, обусловленное потерей свойств эластомерных материалов при низких температурах, которыми укомплектовано большинство импортной техники, эксплуатируемой в условиях Севера, могут привести к аварийным и чрезвычайным ситуациям, серьёзным экологическим проблемам, а также к большим затратам на ремонтно-восстановительные и профилактические работы.

В связи с текущими условиями стоимость замены импортных уплотнений значительно возросла, что негативно сказывается на операционных расходах предприятий. В такой ситуации импортозамещение и импортонезависимость становится особенно актуальной и важной задачей, направленной на снижение зависимости от импортной продукции, а также повышение надежности и экономической эффективности технологического оборудования в условиях сурового климата.

В рамках решения этих задач, разработанные эластомерные материалы на основе эпихлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 успешно прошли опытно-

промышленные испытания и внедрены на ряде промышленных предприятий Республики Саха (Якутия).

5.1 Внедрение разработок в АО «НК Туймаада-нефть»

АО Нефтяная компания «Туймаада-нефть» является одним из ведущих предприятий на рынке нефтепродуктов в Республике Саха (Якутия). Основным направлением деятельности предприятия связано с реализацией нефтяной продукции на территории региона, что обусловлено его стратегической ролью в обеспечении энергетической инфраструктуры Якутии. Компания обладает развитой и надежной сетью распределения нефтепродуктов, включающей отдаленные и труднодоступные населенные пункты, что позволяет реализовывать стратегию круглогодичного обеспечения региона высококачественными энергоносителями в условиях сложной природно-территориальной специфики. Особенностью деятельности АО «Туймаада-нефть» является эксклюзивное использование Северного морского пути как транспортной артерии для завоза нефтепродуктов в арктическую зону, что обеспечивает жизненно важное энергетическое снабжение арктических районов и способствует развитию северных территорий [228].

Разработанная резиновая смесь на основе Hydriin T6000 успешно прошла расширенные испытания на АЗС ОАО НК «Туймаада-нефть» в качестве уплотнительной манжеты заправочных пистолетов (рис. 5.1). Акт внедрения (№ б/н от 2015 г.) приведён в приложении А. Чертеж пресс-формы для уплотнительной манжеты размером 15 x 5 мм показан на рисунке 5.2.



Рисунок 5.1 – Уплотнительная манжета для заправочных пистолетов (15x5 мм)

Уплотнительная манжета для заправочных пистолетов является подвижным соединительным элементом и эксплуатируется в условиях постоянного воздействия агрессивных сред, таких как топливо, бензин, дизельное топливо и др. Основными причинами её отказа являются механические повреждения, такие как задиры и истирание рабочей кромки, а также воздействие агрессивных сред (набухание или затвердевание), резкие температурные колебания и другие эксплуатационные факторы. Замена штатных уплотнений на изделия из резиновой смеси на основе ЭХГК марки Hydrin T6000 значительно увеличивает ресурс эксплуатации уплотнений, особенно в зимний период 2, 3 раза.

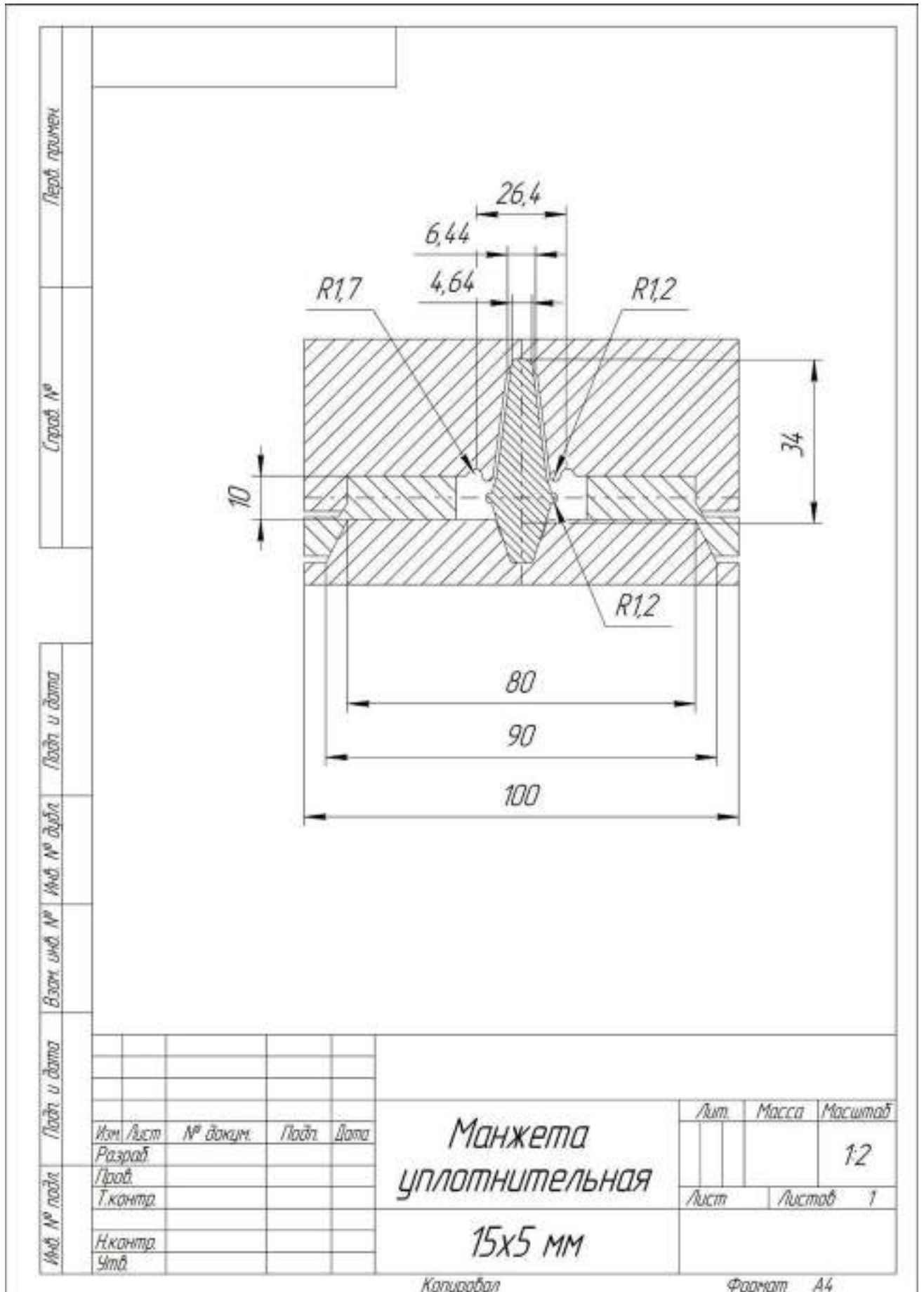


Рисунок 5.2 – Чертеж пресс-формы для уплотнительной манжеты

5.2 Внедрение разработок в АО «Саханефтегазсбыт»

АО «Саханефтегазсбыт» является ключевым участником рынка нефтепродуктов в Республике Саха (Якутия), осуществляющим бесперебойные поставки горюче-смазочных материалов для государственных учреждений, частных лиц и мелкооптовых потребителей региона. Обладая более чем 20-летним опытом работы в отрасли и являясь правопреемником государственного предприятия «Якутнефтепродукт», организация обеспечивает более 20 % потребностей республики в стратегически важной для её жизнеобеспечения продукции. Логистический комплекс компании включает 19 нефтебаз и 99 автозаправочных станций, расположенных по всей территории республики, а также собственный автопарк топливозаправщиков и бензовозов.

Основные направления деятельности компании охватывают реализацию нефтепродуктов в отдаленных труднодоступных сельских местностях посредством доставки тарированного топлива, организацию завоза и сбыта нефтепродуктов для нужд населения республики, а также оказание услуг по приему, складированию, хранению и перевалке нефтепродуктов. Кроме того, компания занимается эксплуатацией и управлением автозаправочных станций, обеспечивая их постоянную и бесперебойную работу [229].

Разработанная резина на основе Hydrin T6000 прошла расширенные испытания в составе уплотнений технологического оборудования: топливно-раздаточных шлангов (манжета 24 x 34 x 4 мм), топливно-раздаточных пистолетов ERAFLEX (манжета 15 x 8 мм, уплотнение клапана 10 x 25 x 3 мм) и гидравлической системы топливно-раздаточных колонок Tatsuno (уплотнительные кольца 065-068-19 мм, 100-105-30 мм, 110-115-30 мм, 037-040-25 мм). Акты внедрения (№ б/н от 2017 г.) приведены в приложениях Б и В.

Уплотнительные манжеты и уплотнения клапана являются подвижными соединительными элементами, эксплуатируемыми в средах бензина и дизельного топлива (рис. 5.3). Основные причины межремонтных отказов включают задиры, потерю герметичности вследствие вымывания ингредиентов и набухания

уплотнительных материалов, износ рабочей кромки, а также влияние температурных перепадов и других эксплуатационных факторов.



Рисунок 5.3 – Уплотнительные манжеты для топливно-раздаточных шлангов и пистолетов (24 x 34 x 4 мм, 15 x 8 мм)

Чертежи пресс-форм, применяемых для изготовления указанных на рисунке 5.3 уплотнений, приведены на рисунках 5.2 и 5.4. Пресс-форма для уплотнительной манжеты размером 15 x 8 мм обладает идентичной конструкцией с пресс-формой для манжет размером 15 x 5 мм, представленной на рисунке 5.2, за исключением различий в размерах рабочих элементов.

Уплотнительные кольца разных размеров для гидравлической системы топливно-раздаточных колонок Tatsuno являются неподвижными уплотнительными элементами, которые эксплуатируются в средах топлива, бензина и дизельного топлива (рис. 5.5). Основными причинами выхода из строя данных изделий являются утрата герметичности вследствие разрушения и набухания материала, а также появление задиров, износ рабочей поверхности, а также воздействие температурных перепадов и других эксплуатационных факторов.



Рисунок 5.5 – Уплотнительное кольцо

Чертежи пресс-форм, применяемых для изготовления указанных уплотнений, приведены на рисунке 5.6.

Уплотнительные манжеты, уплотнения клапана и уплотнительные кольца, изготовленные из разработанной резины, обладающей высокой морозо- и маслостойкостью, обеспечивают срок эксплуатации в 2–3 раза, превышающий ресурсы стандартных уплотнительных материалов.

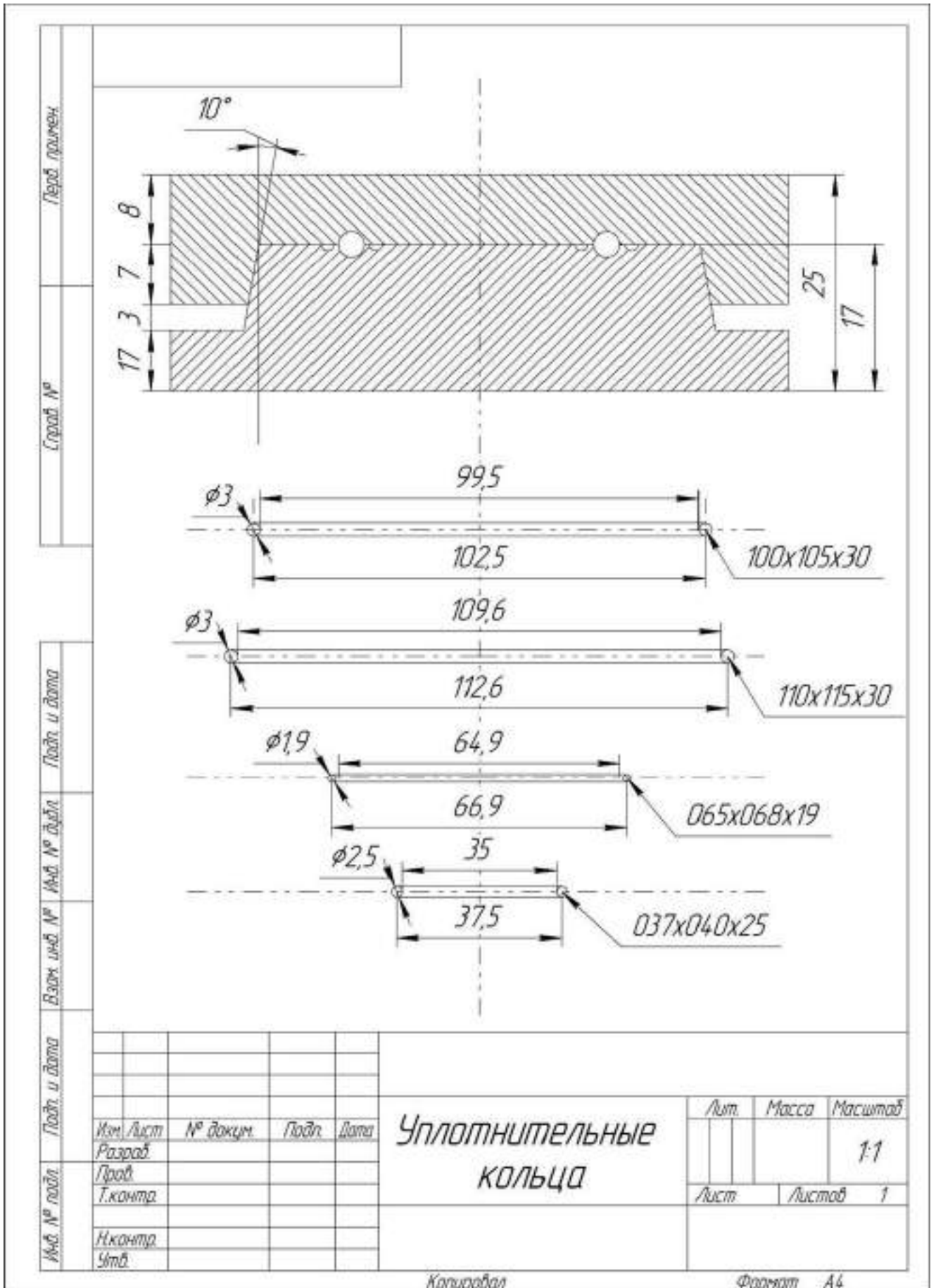


Рисунок 5.6 – Чертеж пресс-форм для уплотнительных колец разных размеров

5.3 Внедрение разработок в ООО «Сервис-Кранспецавтоматика»

ООО «Сервис-Кранспецавтоматика» предоставляет комплексные услуги по техническому обслуживанию и ремонту машин и оборудования. Особое внимание уделяется обслуживанию крановой и спецтехники, гидравлических и пневматических систем, а также внедрению и эксплуатации автоматизированных систем управления, в том числе для всех видов грузоподъемной техники [230].

Резиновые материалы на основе ЭХГК марки Hydrin T6000 прошли расширенные испытания в составе различных уплотнительных элементов для гидравлических цилиндров: уплотнительного кольца размером 190 x 203 x 70 мм, уплотнительной манжеты 110 x 100 мм и комбинированного уплотнительного кольца 100 x 120 x 12,5 мм (рис. 5.7). Акт внедрения (№ б/н от 2018 г.) приведен в приложении Г. Чертежи пресс-форм представлены на рисунках 5.8, 5.9 и 5.10.



Рисунок 5.7 – Уплотнительное кольцо и манжета для гидравлических цилиндров

Уплотнительные кольца предназначены для использования в неподвижных соединениях или для обеспечения герметичности при малых движениях, в то время как уплотнительная манжета является подвижным элементом уплотнения. Оба типа уплотнений эксплуатируются в условиях контакта с гидравлическими жидкостями, включая синтетические масла и жидкости. В гидроцилиндрах уплотнения

подвержены износу вследствие механического износа (истирания, задигов, выдавливания), а также воздействий низких и высоких температур, неправильной установки и превышения допустимого давления. Всё это приводит к потере эластичности, ухудшению герметичных свойств и, в конечном итоге, к выходу уплотнений из строя.

Разработанные уплотнительные изделия на основе резиновой смеси, обладающей высокой морозо- и маслостойкостью, демонстрируют срок службы в 2–3 раза, превышающий эксплуатационные ресурсы штатных уплотнительных элементов. Их применение способствует повышению долговечности гидрооборудования и снижению эксплуатационных затрат на ремонтные работы.

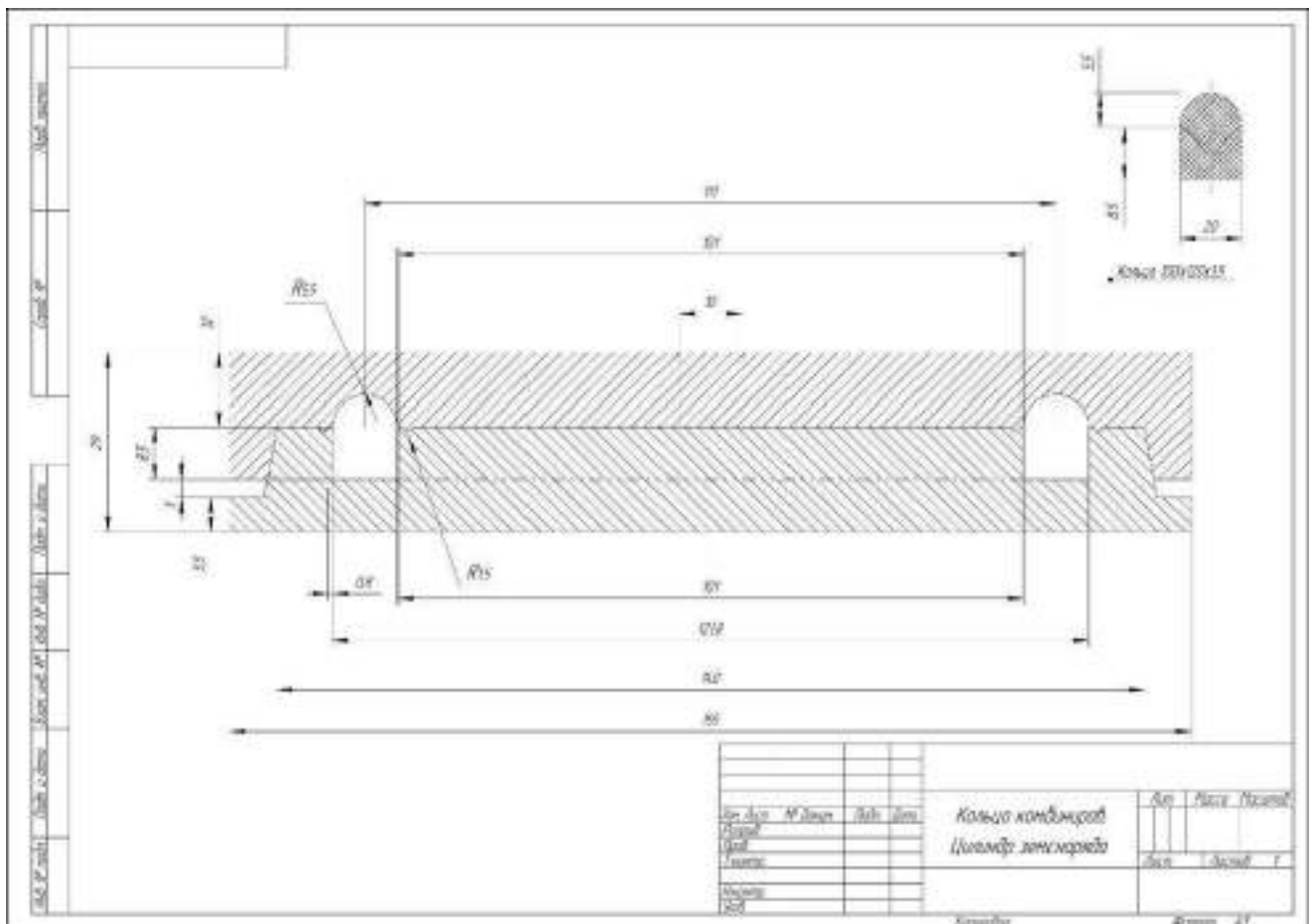


Рисунок 5.8 – Чертеж пресс-формы для комбинированного уплотнительного кольца

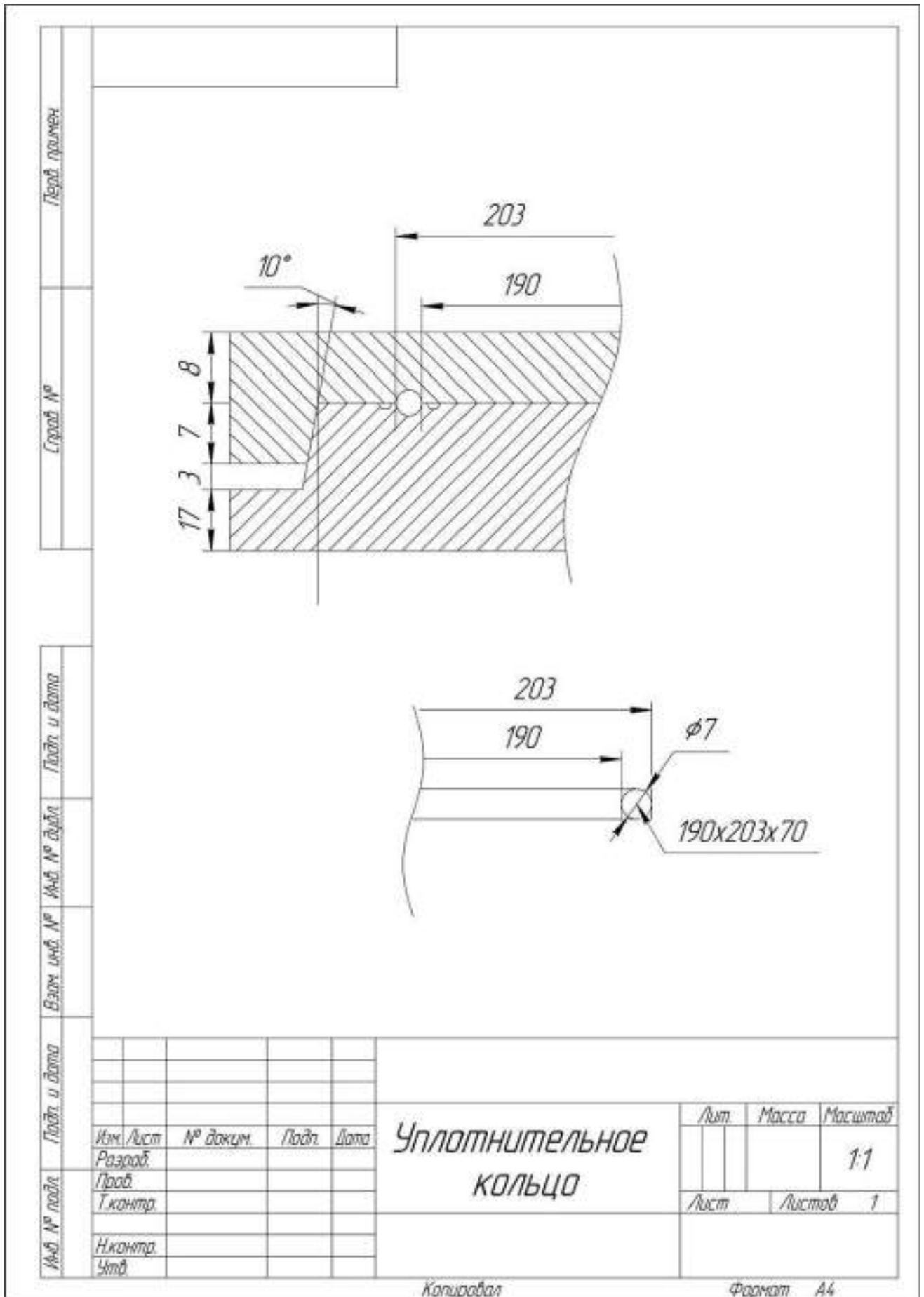


Рисунок 5.9 – Чертеж пресс-формы для уплотнительного кольца

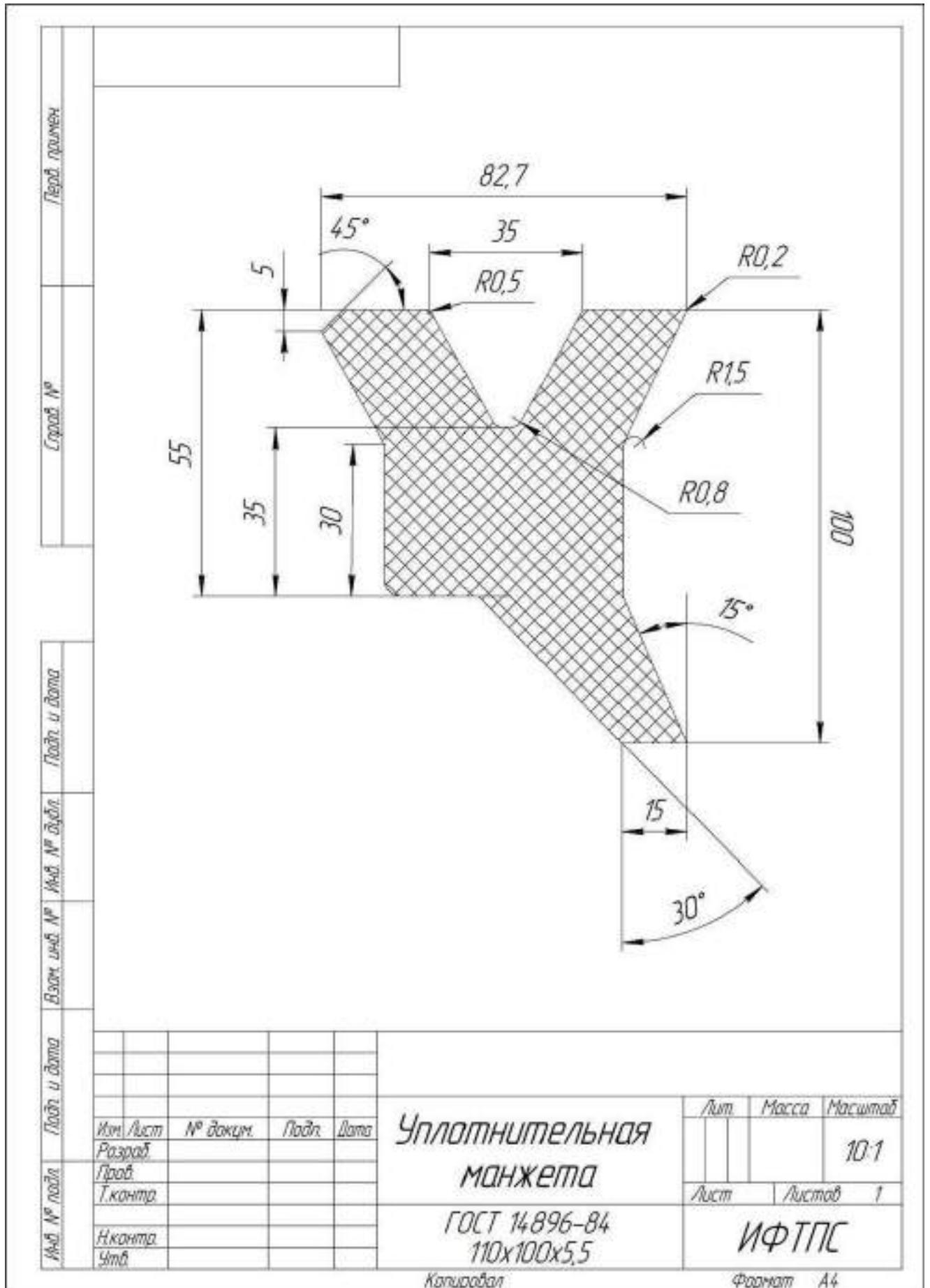


Рисунок 5.10 – Чертеж пресс-формы для уплотнительной манжеты

5.4 Внедрение разработок в ООО ТЗК «АэропортГСМсервис»»

ООО «Топливо-заправочная компания «АэропортГСМсервис»» занимается круглосуточным, круглогодичным обеспечением авиатопливом воздушных перевозок в аэропорту города Якутска, начиная с 1 января 1999 года. В распоряжении компании находятся семь топливозаправщиков: три единицы ТЗ-22, один ПТЗА-40, один ТЗА-22FM и два ТЗА-45FM. Основными клиентами топливозаправочной компании являются авиакомпании «Якутия», «Сибирь», «Аэрофлот», «Полярные авиалинии», «Уральские авиалинии» и другие [231].

Резина на основе ЭХГК марки Hydrin T6000 прошла расширенные испытания в составе торцевых уплотнений наконечников системы нижней заправки воздушных судов (рис. 5.11) и защитных крышек рукавов системы нижней заправки воздушных судов (рис. 5.13). Акт внедрения (№ б/н от 2019) приведен в приложении Д.



Рисунок 5.11 – Торцевое уплотнение наконечников системы нижней заправки воздушных судов

На рисунке 5.12 приведен чертеж пресс-формы для торцевых уплотнений наконечников системы нижней заправка воздушных судов.

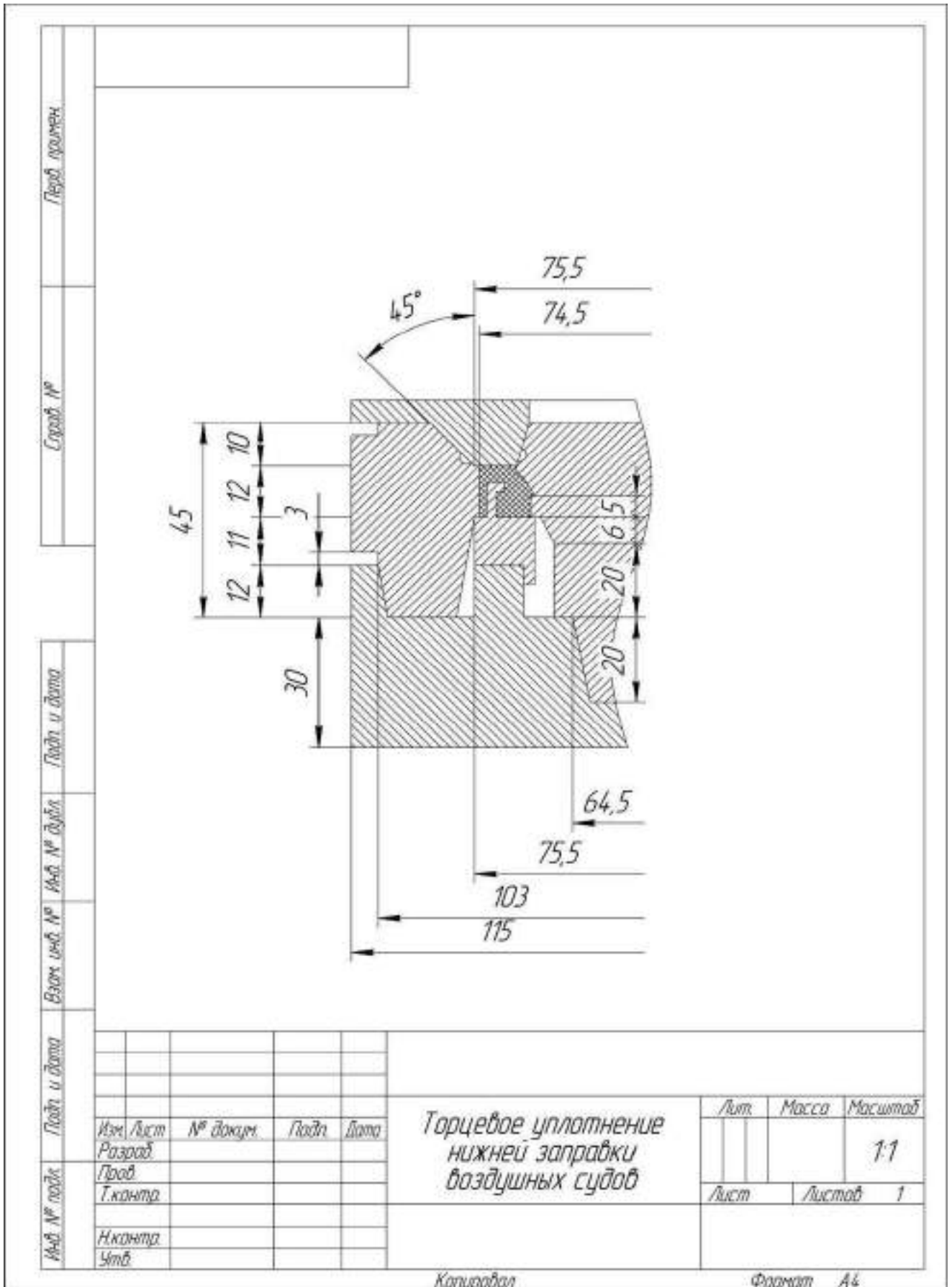


Рисунок 5.12 – Чертеж пресс-формы для торцевых уплотнений наконечников системы нижней заправки воздушных судов

Торцевое уплотнение наконечников системы нижней заправки воздушных судов – критичный компонент, обеспечивающий герметичность при передаче топлива и предотвращающий утечки. Для них характерны специфические условия работы: высокое давление, ударные нагрузки и необходимость обеспечения идеальной чистоты авиакеросина. Основные причины выхода из строя таких торцевых уплотнений могут быть: износ рабочей кромки (губок) торцевого уплотнения, деформация и «закусывание» при стыковке, абразивный износ из-за загрязнений, термическая усадка и потеря эластичности, набухание при контакте с агрессивными присадками.



Рисунок 5.13 – Защитные крышки рукавов системы нижней заправки воздушных судов

На рисунке 5.14 приведен чертеж пресс-формы для защитных крышек рукавов системы нижней заправки воздушных судов.

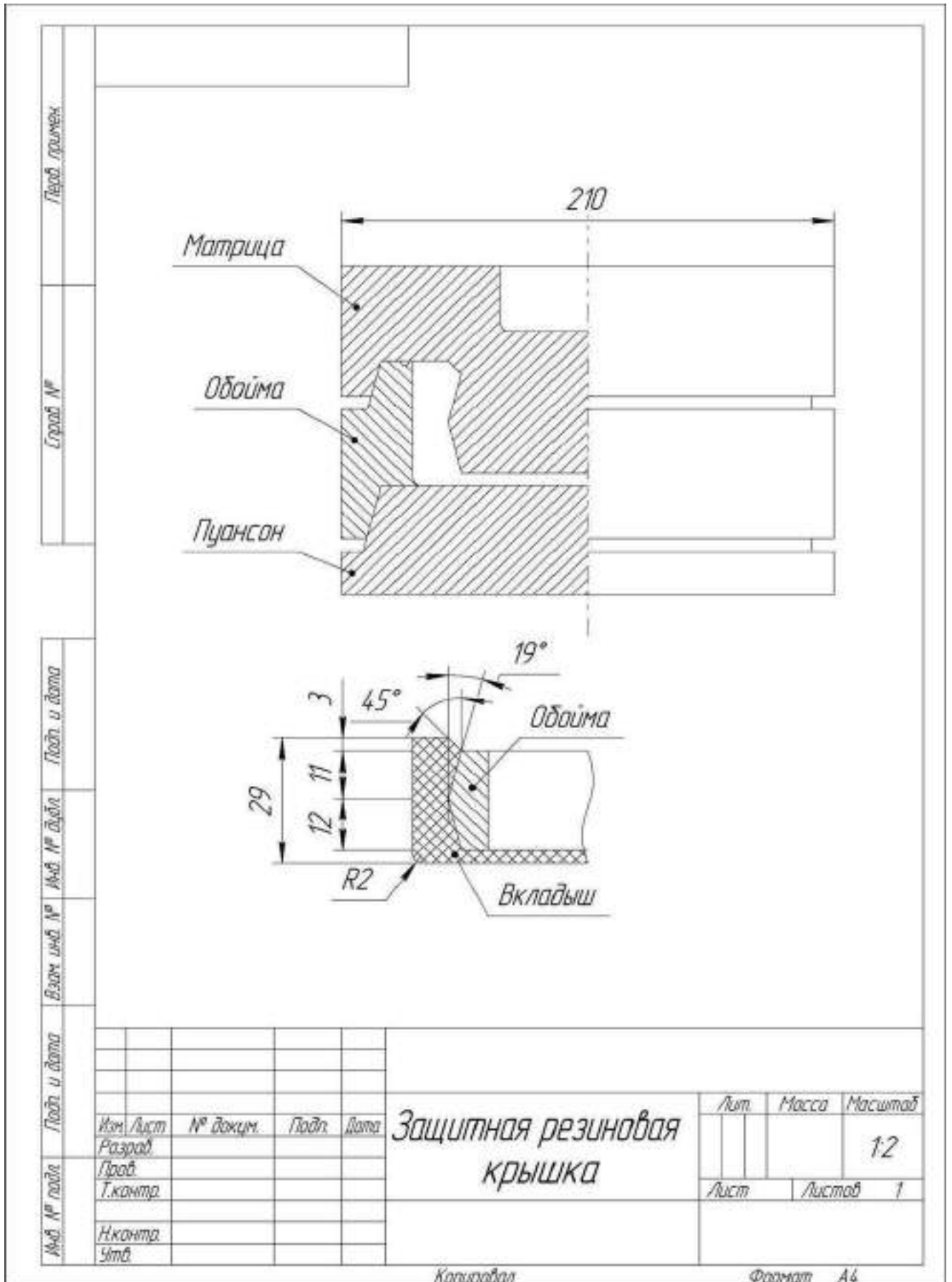


Рисунок 5.14 – Чертеж пресс-формы для защитных крышек рукавов системы нижней заправки воздушных судов

Защитные крышки играют критически важную роль в обеспечении авиационной безопасности, выполняя функции предотвращения загрязнений, защиты от механических повреждений, обеспечения экологической безопасности и поддержания чистоты, а также герметизации системы. Основными причинами выхода из строя защитных крышек рукавов системы нижней заправки воздушных судов являются износ и деформация фиксирующих элементов, механические повреждения, деструкция материала, воздействие экстремальных температур, загрязнения и другие факторы.

Замена штатных уплотнений на уплотнения, изготовленные на основе Hydrin T6000 способствует значительному повышению эксплуатационного ресурса уплотнительных элементов в зимний период, увеличивая его более чем в два раза.

причины выхода из строя

5.5 Внедрение разработок в АО «Аэропорт Якутск»

АО «Аэропорт Якутск» является международным аэропортом, расположенных в Дальневосточном федеральном округе на Северо-Востоке России. Аэропорт занимает ведущие позиции в транспортной отрасли Якутии, соответствуя всем установленным сертификационным требованиям и являясь единственным международным аэропортом в республике. Его инфраструктура характеризуется развитой маршрутной сетью, высокой пропускной способностью и большим пассажиропотоком, что обеспечивает выполнения десятков рейсов ежедневно и поддерживает функционирование региональной воздушной коммуникационной системы [232].

Резиновая смесь, разработанная в соответствии с рецептурой Патента РФ № 2685089 «Морозостойкая резиновая смесь на основе эписхлоргидринового каучука Hydrin T6000», прошла опытно-промышленные испытания в составе уплотнительного кольца (0,13 x 0,18 x 30 мм) и уплотнительной втулки (8 x 22 x 14 мм) трубки топливной рампы аэродромного тягача Douglas-Kalmar TLB-600, предназначенного для буксировки воздушных судов массой до 48 тонн,

эксплуатируемого в аэропорту г. Якутска (рис. 5.15). Акт внедрения (№ б/н от 2021) приведен в приложении Е, а чертежи – на рисунках 5.16 и 5.17.



Рисунок 5.15 – Уплотнительное кольцо и втулка (в срезе) трубки топливной ramпы аэродромного тягача Douglas-Kalmar TLB-600

Для аэродромного тягача уплотнительная втулка топливной ramпы является критическим элементов топливной системы, обеспечивающим герметичность стыка между топливной трубкой высокого давления и корпусом ramпы. Несмотря на работу в условиях сильных вибраций двигателя, втулка выполняет функцию неподвижного соединения, что требует высокой надежности и долговечности. Основные дефекты, характерные для втулок, включают термическое «дубение», усталостное разрушение от вибрации, а также химическую деградацию при использовании агрессивных присадок, что негативно сказывается на их эксплуатационных характеристиках.

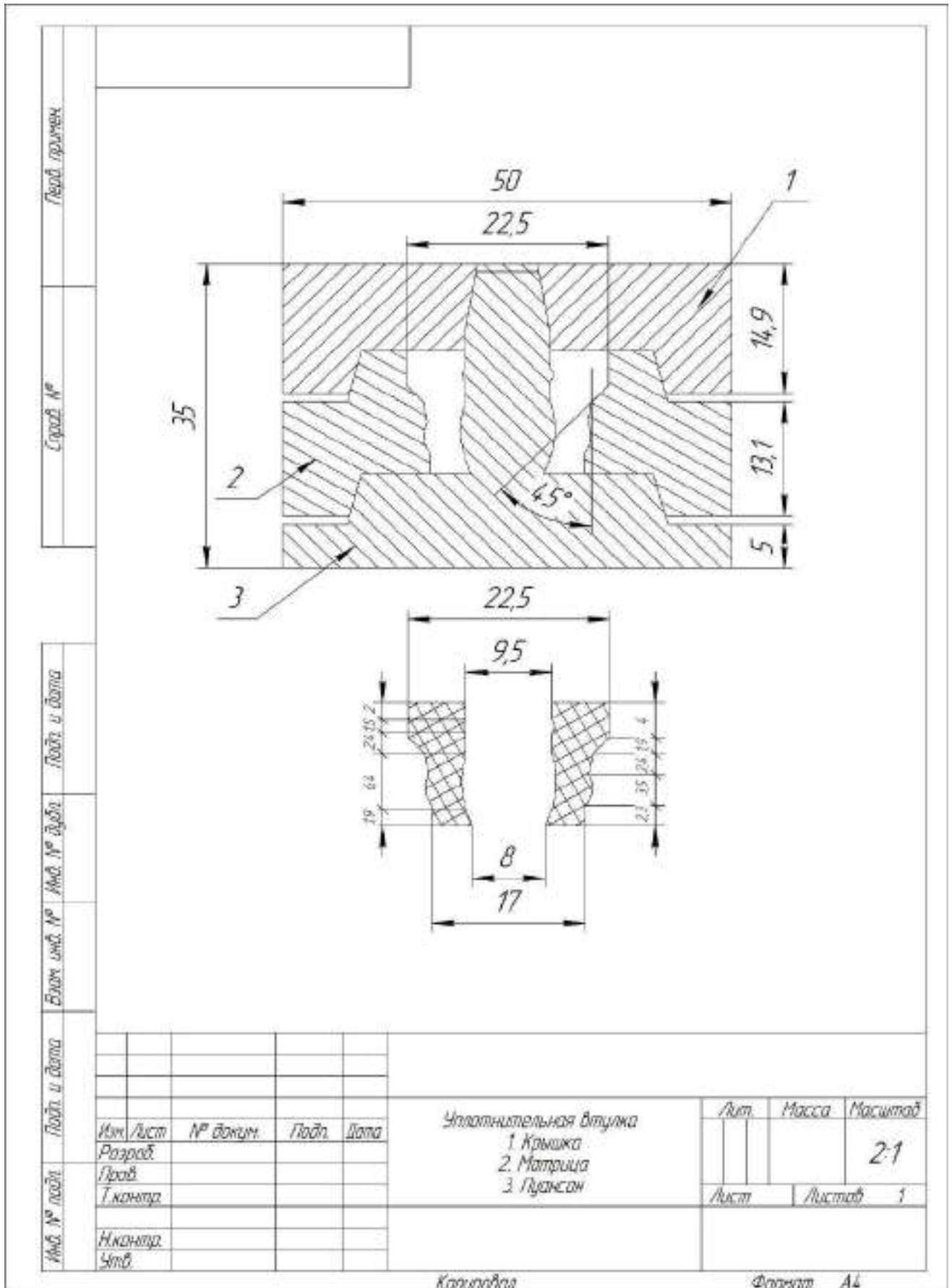


Рисунок 5.16 – Чертеж пресс-формы для уплотнительной втулки трубки топливной рампы аэродромного тягача Douglas-Kalmar TLB-600

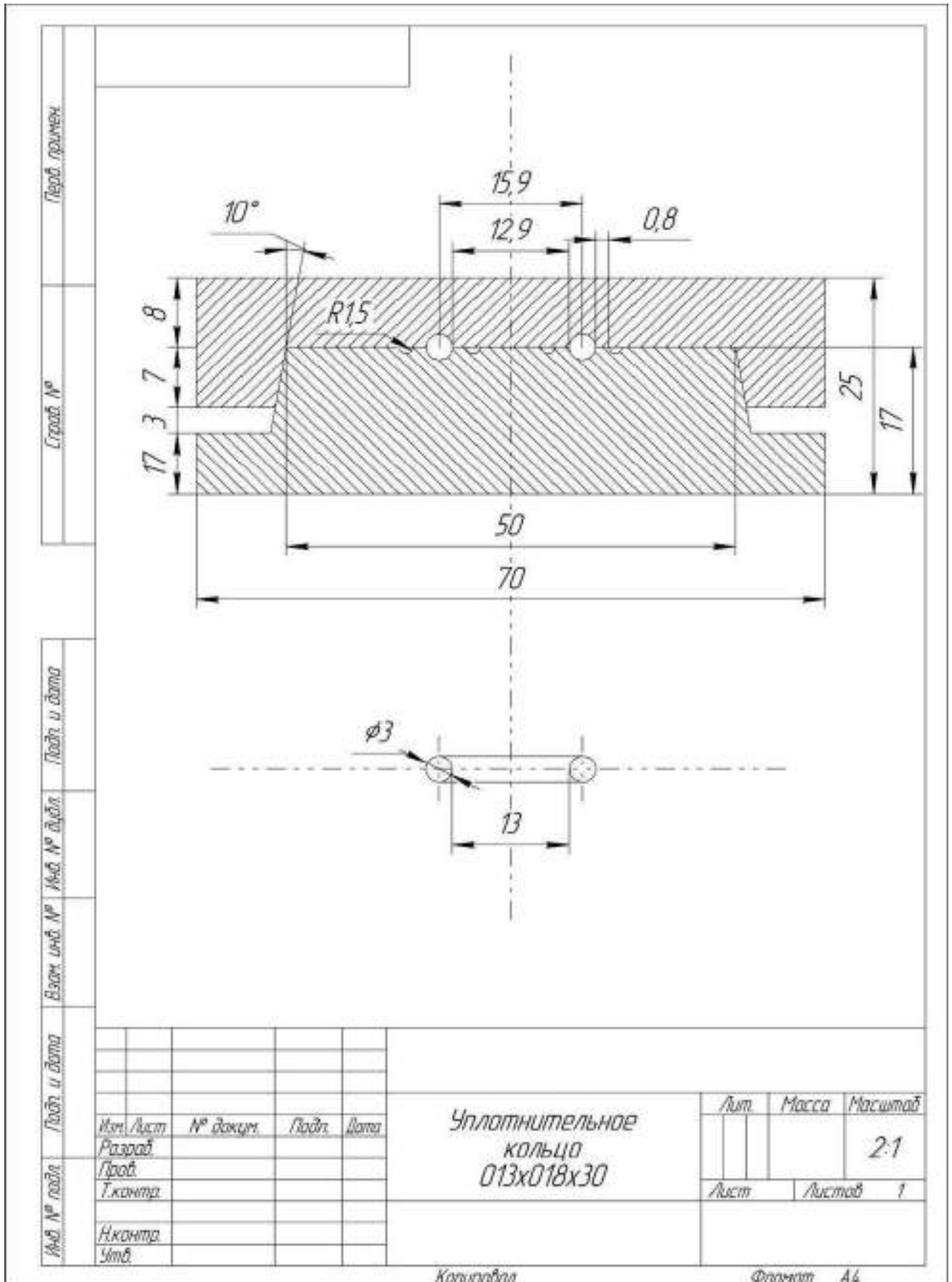


Рисунок 5.17 – Чертеж пресс-формы для уплотнительного кольца трубки топливной рампы аэродромного тягача Douglas-Kalmar TLB-600

Уплотнительное кольцо, классифицируемое как неподвижное уплотнение, выполняет важную функцию герметизации соединения между топливной трубкой и рампой или другим компонентом системы. Оно при сборке сжимается, находясь в постоянном сжатом состоянии, что обеспечивает герметичность в месте соединения. Основные причины выхода из строя этого кольца включают неправильный монтаж, термическое старение материала, химическую деградацию, а также абразивный износ и загрязнения. Надежность уплотнений напрямую зависит от условий эксплуатации, качества материалов, правильности монтажных операций и условий окружающей среды.

Испытания уплотнений, проводимые с 07.10.2020 по 15.01.2021, показали, что резинотехнические изделия, изготовленные на основе рецептуры резиновой смеси по Патенту РФ № 2685089 полностью выдерживают эксплуатационные нагрузки при температуре окружающего воздуха до минус 55 °С в среде дизельного топлива и позволяют увеличить срок эксплуатации уплотнений. Вследствие увеличения срока эксплуатации, снижаются расходы на ремонтно-восстановительные работы, связанные с заменой вышедшего из строя уплотнения.

5.6 Выводы по главе 5

1. В ходе опытно-промышленных испытаний на промышленных предприятиях Республики Саха (Якутия) подтверждены высокие эксплуатационные характеристики уплотнений из резин на основе Hydrin T6000. Результаты продемонстрировали высокое качество материала и его эффективность в условиях экстремально холодного климата и агрессивных сред.

2. Замена штатных уплотнений на изделия из Hydrin T6000 увеличивает ресурс уплотнительных элементов в зимний период более чем в 2–3 раза. Вследствие увеличения срока службы уплотнений снижаются расходы на ремонтно-восстановительные работы, связанные с заменой вышедших из строя элементов. Кроме того, уменьшается количество простоев оборудования, что приводит к общей экономии эксплуатационных затрат и повышению производительности техники.

3. Показана высокая необходимость производства российскими промышленными предприятиями эпихлоргидриновых каучуков с высокой морозостойкостью, сопоставимой с Hydrin T6000, для производства на их основе морозостойких резин для арктического применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что переход от двойной тиурамовой системы ускорителей вулканизации (МБТ–ТМТД) к тройной (МБТ–ТМТД–ДФГ в оптимальном соотношении 1,5:0,5:0,5) увеличивает плотность вулканизационной сетки на 13–15 % за счет формирования сульфидных связей различной химической природы, что обеспечивает повышение морозостойкости при минус 55 °С на 10 %, износостойкости на 50 % и снижение остаточной деформации сжатия на 11 %.

2. Выявлено преимущество применения пластификаторов с линейной структурой (ДБС, ДОА, ДОС) для резин на основе эписхлоргидринового каучука Hydrin Т6000, обеспечивающих снижение температуры стеклования на 7–21 °С, коэффициента морозостойкости при растяжении при минус 55 °С на 67–70 % по сравнению с резиной без пластификатора за счет повышения сегментальной подвижности макромолекул каучука. Выявленная закономерность носит инвариантный характер и может быть применима ко всему классу тройных сополимеров эписхлоргидринового каучука.

3. Установлена эффективность технологии предварительного набухания каучука в пластификаторе, улучшающей технологичность резиновых смесей и повышающей морозостойкость резин на основе ЭХГК до 12 % при минус 55 °С за счет глубокой диффузии молекул пластификатора в полимерную матрицу.

4. Установлено, что для разработки эластомерных материалов на основе ЭХГК, предназначенных для эксплуатации при температурах до минус 55 °С и ниже, предпочтительным является использование технического углерода средней активности. Показано, что введение ТУ N774 в количестве от 65 до 80 мас.ч. обеспечивает приемлемый баланс между упруго-прочностными характеристиками, твёрдостью, морозостойкостью и способностью сохранять эластические свойства в сжатом состоянии (ОДС). Применение высокоактивных марок ТУ (N330), несмотря на повышение упруго-прочностных характеристик, приводит к ухудшению морозостойкости эластомеров за счет усиления межмолекулярного

взаимодействия «каучук-наполнитель», ограничивающей сегментальную подвижность макромолекул каучука.

5. Доказана высокая эффективность пространственно-затрудненных фенолов как стабилизаторов для резин на основе эпихлоргидринового каучука в условиях воздействия экстремально холодного климата и агрессивных рабочих сред. Максимальное сохранение эксплуатационных свойств резин как на открытом атмосферном воздухе, так и в рабочих средах показала резина, содержащая стабилизатор Стафен. Так, после 24 месяцев натурной экспозиции изменение условной прочности при растяжении составило +6,7 %, относительного удлинения при разрыве -12,9 %, тогда как у резины без стабилизатора и со стабилизатором БРРД эти показатели составили -8,4 %, -29,8 % и +36,1 %, -1,8 % соответственно. Добавление всего 1 мас. ч. на 100 мас. ч каучука позволяет эффективно подавлять процессы старения Hydrin T6000, обеспечивая стабильность структуры и свойств резин.

6. Успешно подтверждены высокие эксплуатационные характеристики уплотнений из резин на основе Hydrin T6000 в ходе опытно-промышленных испытаний на промышленных предприятиях Республики Саха (Якутия). Замена штатных уплотнений на изделия из Hydrin T6000 увеличивает ресурс уплотнительных элементов в зимний период более чем в 2–3 раза. Разработанные составы защищены патентом РФ № 2685089, а их применимость подтверждена 6 актами внедрения на промышленных предприятиях.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- УФ – ультрафиолетовое излучение;
- РТИ – резинотехнические изделия;
- СКН/БНКС – бутадиен-нитрильный каучук;
- ЭХГК – эпихлоргидриновый каучук;
- ДБС – дибутилсебагинат;
- ДОА – диоктиладипинат;
- ДОС – диоктилсебагинат;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- МБТ – 2-меркаптобензотиазол;
- ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид;
- ДФГ- N,N'-Дифенилгуанидин;
- ОДС – остаточная деформация сжатия;
- СКД – бутадиеновый каучук;
- СКИ – изопреновый каучук;
- ГБНК – гидрированный бутадиен-нитрильный каучук;
- СКПО – пропиленоксидный каучук;
- НК – натуральный каучук;
- СКС – бутадиен-стирольный каучук;
- БК – бутилкаучук;
- ХК – хлоропреновый каучук;
- СКФ – фторкаучук;
- АК – акрилатный каучук;
- ХСПЭ – хлорсульфированный полиэтилен;
- ЭХГ – эпихлоргидрин;
- ОЭ – этиленоксид;
- ОП – пропиленоксид;
- АГЭ – аллилглицидиловый эфир;
- СО – гомополимер эпихлоргидрина;

ЕСО – сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида;
ГСО – сополимер эпихлоргидрина и аллилглицидилового эфира;
ГЕСО – терполимер эпихлоргидрина, этиленоксида и аллилглицидилового эфира;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
Мас. ч. – массовая часть;
УНТ – углеродные нанотрубки;
ГК – гидрализат коллагена;
ДБФ – дибутилфталат;
ДОФ – диоктилфталат;
Вес. ч. – весовая часть;
Мас. % - массовый процент;
ПЗФ – пространственно-затрудненные фенолы;
ТУ – технический углерод;
СКБ – натрий-бутадиеновый каучук;
СКТ – силоксановый каучук;
ФСК – фторсилоксановый каучук;
СКУ – уретановый каучук;
СКЭП – этилен-пропиленовый каучук;
ДОТФ – диоктилтерефталат;
ДИНФ – диизононилфталат;
ДИБФ – диизобутилфталат;
ДМФ – диметилфталат;
ДИНА – диизонониладипинат;
ДБЭА – дибутоксидэтиладипинат;
ТОТМ – триоктилтримеллитат;
ЗГ8- триэтиленгликоль-ди-(2-этилгексанат);
АЗРФ – Арктическая зона Российской Федерации;
ТСУ – тиурамовая система ускорителей;
ГСУ – гуанидиновая система ускорителей;
ТГСУ – тиурам-гуанидиновая система ускорителей;

M_L – минимальный крутящий момент, дНм;

M_H – максимальный крутящий момент, дНм;

$\Delta(M_H - M_L)$ – разница крутящих моментов, дНм;

t_{10} – время начала подвулканизации, мин;

t_{90} – оптимальное время вулканизации, мин;

R_v – скорость вулканизации, мин⁻¹;

M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя соседними связями, г/моль;

n_c – концентрация поперечных связей, приходящихся на 1 см³ вулканизата, см⁻³;

v_c – плотность поперечного сшивания, моль/см³;

G' – модуль накопления, кПа;

G'' – модуль потерь, кПа;

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь;

η' – динамическая вязкость, Па·с;

G_k – комплексный динамический модуль, кПа;

G'_0 – модуль эластичности при 1%, кПа;

G'_ω – модуль сдвига при 100%, кПа;

f_p – условная прочность при растяжении, МПа;

f_{100} – условное напряжение при 100% удлинении, МПа;

ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %;

K_M – коэффициент морозостойкости при растяжении;

H – твердость по Шору А, ед. Шор А;

ΔM – степень набухания, %;

C – остаточная деформация сжатия, %;

ΔV – объемный износ при абразивном изнашивании, см³;

δ_x – параметр растворимости Хансена, (МПа)^{1/2};

$T_{ст}$ – температура стеклования, °С;

Δf_p – изменение условной прочности при растяжении, %;

$\Delta \epsilon_p$ – изменение относительного удлинения при разрыве, %;

ΔH – изменение твердости, ед. Шор А.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лепов, В.В. Разработка в области северного и арктического материаловедения для промышленности Республики Саха (Якутия) / В.В. Лепов, А.А. Охлопкова // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2023. – Т. 28. – № 4. – С. 627-640.
2. Зудов, Г.Ю. Методика расчёта срока службы техники, эксплуатируемой в условиях холодного климата / Г.Ю. Зудов, А.М. Ишков, А.И. Левин // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – Т. 77. – № 6. – С. 112-116.
3. Соколова, М.Д. Эластомерные нанокompозиты уплотнительного назначения для экстремальных условий эксплуатации в зонах с холодным климатом: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.09 / Соколова Марина Дмитриевна. – Комсомольск-на-Амуре, 2012. – 255 с.
4. Охлопкова, А.А. Создание полимерных композиционных материалов для обеспечения надежности транспортной техники в условиях холодного климата / А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова, М.Д. Соколова, Н.Н. Петрова // Вестник ЯГУ. – 2006. – Т. 3. – № 3. – С. 60-70.
5. Модифицированные полимерные и композиционные материалы для северных условий: монография / О.А. Аммосова, А.Г. Аргунова, Г.В. Ботвин [и др.]; отв. ред. С.Н. Попов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 217 с.
6. Петрова, Н.Н. Принципы создания масло- и морозостойких резин и их реализация для эксплуатации в условиях холодного климата: дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.06 / Петрова Наталия Николаевна. – Москва, 2006. – 385 с.
7. Pazur, R.J. Effect of plasticizer extraction by jet fuel on a nitrile hose compound / R.J. Pazur, T.A.C. Kennedy // Rubber Chemistry and Technology. – 2015. – Vol. 88. – No. 2. – P. 324-342.
8. Федорова, А.Ф. Влияние низких температур и нефтяной среды на свойства морозостойких уплотнительных резин: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / Федорова Айталипа Федоровна. – Якутск, 2003. – 169 с.

9. Şen, M. Preparation and characterization of high damping poly(epichlorohydrin) and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) elastomers: I. Effect of curing system and blending on the damping properties / M. Şen, O. Soydaş, D. Aksüt // *Reactive and Functional Polymers*. – 2023. – Vol. 184. – P. 105520.
10. Zeon Chemicals Hydrin® T6000 Polyepichlorohydrin Elastomer [Электронный ресурс] – URL: https://www.lookpolymers.com/polymer_Zeon-Chemicals-Hydrin-T6000-Polyepichlorohydrin-Elastomer.php (дата обращения 07.04.2026).
11. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
12. Елисеев, О.А. Основные принципы построения рецептур морозостойких резин для изделий, эксплуатируемых в условиях арктического климата / О.А. Елисеев, А.М. Чайкун, В.М. Бузник [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2015. – № 11. – С. 5-18.
13. Шадрин, Н.В. Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена для применения в климатических условиях Севера: дис. ... д-ра техн. наук: 2.6.17 / Шадрин Николай Викторович. – Томск, 2024. – 300 с.
14. Мухин, В.В. Влияние состава и технологии изготовления композиций на структуру и свойства морозостойких резин на основе смесей полярных и неполярных каучуков / В.В. Мухин, Н.Н. Петрова, Н.Н. Лазарева [и др.] // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. – 2023. – Т. 28. – № 2. – С. 346-357.
15. Патент № 2664405 Российская Федерация, МПК C08L 9/02 (2006.01), СПК C08L 9/02 (2006.01). Морозостойкая резиновая смесь уплотнительного назначения: № 2017139284; заявл. 14.11.2017; опубл. 17.08.2018 / Н.Н. Петрова, А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова, А.А. Дьяконов, В.В. Мухин, Е.А. Капитонов, Е.Н. Тимофеева; заявитель ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».
16. Патент № 2685089 Российская Федерация, МПК C08L 19/00 (2006.01), СПК C08L 19/00 (2019.02). Морозостойкая резиновая смесь на основе эпихлоргидринового каучука Hydrin T6000: № 2018114193; заявл. 17.04.2018;

опубл. 16.04.2019 / М.Л. Давыдова М.Л, А.Р. Халдеева, М.Д. Соколова, А.Ф. Федорова; заявитель ФГБУН «ЯНЦ СО РАН».

17. Макаров, И.С. Разработка морозостойких уплотнительных колец для обеспечения противопожарной безопасности в Арктических регионах РФ / И.С. Макаров, А.А. Дьяконов, Н.Н. Лазарева [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2025. – Т. 34. – № 3. – С. 40-49.

18. Патент № 2640784 Российская Федерация, МПК C08L 19/00 (2006.01), СПК C08L 19/00 (2006.01). Резиновая смесь на основе пропиленоксидного каучука для морозо-маслостойких изделий: № 2016145756; заявл. 22.11.2016; опубл. 11.01.2018 / А. В. Румянцева, В. И. Клочков, Г. М. Хвостик, С. К. Курлянд; заявитель ФГУП «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени НИИСК имени академика С.В. Лебедева».

19. Патент № 2826761 Российская Федерация, МПК C08L 23/16 (2006.01), СПК C08L 23/16 (2024.01). Морозостойкая резиновая смесь на основе этиленпропилендиенового каучука: № 2024104963; заявл. 28.02.2024; опубл. 16.09.2024 / А.Ф. Федорова, Н.В. Шадрин, М.Л. Давыдова, А.Р. Халдеева, М.Д. Соколова, А.Д. Павлов; заявитель ФГБУН ФИЦ «ЯНЦ СО РАН».

20. Патент № 2779027 Российская Федерация, МПК C08L 9/00 (2006.01), СПК C08L 9/00 (2022.05). Морозостойкая резина на основе натурального каучука: № 2021130889; заявл. 20.10.2021; опубл. 30.08.2022 / А.В. Павлов, В.В. Соловьев, О.Ю. Соловьева; заявитель ФГБОУ ВО «ЯГТУ».

21. Akulichev, A.G. Interfacial leakage of elastomer seals at low temperatures / A.G. Akulichev, A.T. Echtermeyer, B.N.J. Persson // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2018. – Vol. 160. – P. 14-23.

22. Jaunich, M. Understanding low temperature properties of elastomer seals / M. Jaunich, K. von der Ehe, D. Wolff [et al.] // Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Material. – 2011. – Vol. 22. – No. 2. – P. 83-88.

23. Wu, S. Low temperature sealing behavior evaluation of elastomers in aircraft hydraulic systems / S. Wu, F. Xiao, Q. Chen [et al.] // Rubber chemistry and technology. – 2024. – Vol. 97. – No. 1. – P. 44-58.

24. Grelle, T. Leakage behaviour of elastomer seals under dynamic unloading conditions at low temperatures / T. Grelle, D. Wolff, M. Jaunich // *Polymer Testing*. – 2017. – Vol. 58. – P. 219-226.
25. Патент № 2356918 Российская Федерация, МПК C08L 9/02 (2006.01). Морозостойкая резиновая смесь с терморасширенным графитом: № 2007114210/04; заявл. 17.04.2007; опубл. 27.05.2009 / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, Ч.Н. Барнаков, Л.Я. Морова; заявители ИПНГ СО РАН, ООО «Нордэласт».
26. Портнягина, В.В. Модификация резин природными цеолитами при создании морозостойких уплотнений горнодобывающей техники Севера / М.Д. Соколова, Н.Н. Петрова, М.Л. Давыдова, Н.В. Шадрин // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2012. – № 11. – С. 392-400.
27. Патент № 2784185 Российская Федерация, МПК C08L 19/00 (2006.01), СПК C08L 19/00 (2022.08). Морозостойкая и износостойкая резина на основе эпихлоргидринового каучука: № 2021137079; заявл. 15.12.2021; опубл. 23.11.2022 / Е.Н. Тимофеева, Н.Н. Петрова, В.В. Мухин, А.Ф. Дьяконов; заявитель ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».
28. Патент № 2857542 Российская Федерация, МПК C09L 3/10 (2006.01), СПК C09K 3/10 (2026.01). Морозостойкая резиновая смесь уплотнительного назначения, модифицированная гидрализатом коллагена: № 2025119168; заявл. 11.07.2025; опубл. 03.03.2026 / А.И. Исакова, С.Ф. Артахинова, Н.Н. Петрова, Я.А. Шапошникова; заявитель ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».
29. Патент № 2437903 Российская Федерация, МПК C08L 9/02. Композиционный маслобензостойкий износ-морозостойкий материал: № 2008113939/05; заявл. 14.04.2008; опубл. 27.12.2011 / Г.Е. Селютин, О.Е. Попова, В.А. Ворошилов, А.В. Турушев; заявители ИХХТ СО РАН, Министерство промышленности и торговли РФ.
30. Мухин, В.В. Эластомерные материалы уплотнительного назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками в климатических условиях

Крайнего Севера: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06 / Мухин Василий Васильевич. – Якутск, 2022. – 153 с.

31. Портнягина, В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники Севера: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Портнягина Виктория Витальевна. – Москва, 2010. – 176 с.

32. Бухина, М.Ф. Морозостойкость эластомеров / М.Ф. Бухина, С.К. Курлянд. – М.: Химия, 1989. – 176 с.

33. Соколова, М.Д. Эластомерные материалы уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата России / М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин, М.Л. Давыдова [и др.] // Каучук резина. – 2018. – Т. 77. – № 6. – С. 402-409.

34. Патент № 2705069 Российская Федерация, МПК C08L 9/00 (2006.01), СПК C08L 9/00 (2019.08). Морозо- и маслостойкая резиновая смесь на основе смесей каучуков и способ ее получения: № 2019114153; заявл. 11.05.2019; опубл. 01.11.2019 / Н.Н. Петрова, В.В. Мухин, А.А. Охлопкова, С.А. Слепцова, А.П. Васильев, Н.Н. Лазарева, А.А. Дьяконов; заявитель ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

35. Ушмарин, Н.Ф. Морозостойкая резина на основе комбинации бутадиен-нитрильного и гидриновых каучуков / Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 8. – С. 60-64.

36. Патент № 2747539 Российская Федерация, МПК C08L 9/00 (2006.01), СПК C08L 9/00 (2021.02). Морозостойкая резиновая смесь: № 2020133623; заявл. 12.10.2020; опубл. 06.05.2021 / Э.Р. Бадурдинова, Л.М. Сагдиев, А.З. Файзетдинов; заявитель ООО «Центр РТИ».

37. Патент № 2688741 Российская Федерация, МПК C08L 9/02 (2006.01), СПК C08L 9/02 (2018.08). Маслобензостойкая морозостойкая резиновая смесь: № 2018112198; заявл. 04.04.2018; опубл. 22.05.2019 / Ю.Г. Турутина, Н.А. Третьякова, А.В. Беккер, С.П. Бобров; заявитель ФГУП «ФНПЦ «Прогресс».

38. Гресь, И.М. Исследование низкотемпературных свойств и стойкости к действию авиационного керосина эластомеров на основе пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков / И.М. Гресь, Д.В. Демидов, Д.С. Востриков [и др.] // Известия ВолгГТУ. – 2017. – № 11 (206). – С. 113-117.
39. Вахрушева, Я.А. Современные тенденции в области морозостойких резин на основе полярных и неполярных каучуков (обзор) / Я.А. Вахрушева, О.Б. Юмашев, А.М. Чайкун // Труды ВИАМ. – 2022. – № 8 (114). – С. 77-87.
40. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика. Ч. 2. Резины и резинотехнические изделия / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозов – М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.
41. Портнягина, В.В. Исследование работоспособности уплотнительных резин горнодобывающей техники в экстремальных климатических условиях Севера / В.В. Портнягина, Н.Н. Петрова, Б.Н. Заровняев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – № 9. – С. 371-380.
42. Портнягина, В.В. Резины на основе смесей пропиленоксидного каучука и ультрадисперсного политетрафторэтилена / В.В. Портнягина, Н.Н. Петрова // Каучук и резина. – 2014. – № 6. – С. 40-43.
43. Ваниев, М.А. Каучуки для изготовления резинотехнических изделий с повышенным ресурсом работоспособности / М.А. Ваниев, Н.В. Сидоренко, Д.В. Демидов, Ю.В. Соловьева. – Волгоград: ВолгГТУ, 2013. – 76 с.
44. Осошник, И.А. Производство резиновых технических изделий / И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутили, О.В. Карманова. – Воронеж: ВГТА, 2007. – 972 с.
45. ZEON [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.zeonchemicals.com/making-rubber-that-makes-a-difference/> (дата обращения: 26.01.2026).
46. ZEON Hydrin ECO [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.zeonchemicals.com/products/hydrin-eco/> (дата обращения 07.02.2026).
47. Каучук эпихлоргидриновый СКЭХГ-СТ [Электронный ресурс]. – URL: <https://snhz.ru/kp/?event=pages&page=kauchuk-epihlorgidrinoviy-skehg-st-tu-229-5b0254364aca2> (дата обращения 30.01.2026).

48. Румянцева А.В. Морозо-, масло-, бензостойкие композиционные материалы на основе оксидных каучуков: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Румянцева Анастасия Витальевна. – Санкт-Петербург, 2018. – 121 с.
49. Тимофеева, Е.Н. Морозостойкие эластомерные материалы на основе эпихлоргидринового каучука, наполненные углеродными нанотрубками: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Тимофеева Екатерина Николаевна. – Якутск, 2022. – 134 с.
50. Артахинова, С.Ф. Модификаторы полифункционального действия на основе гидролизата коллагена для эластомерных материалов: дис. ... канд. хим. наук: 2.6.11 / Артахинова Светлана Федоровна. – Москва, 2025. – 153 с.
51. Aksüt, D. Comparative evaluation of epichlorohydrin-based CO, ECO, and GECO elastomer systems: structure–property relationships / D. Aksüt, A. Babapour, M. Şen // *Journal of Rubber Research*. – 2026. – Vol. 29 – P. 233-245.
52. He, C. Investigation of the low-temperature properties and oil resistance of peroxide-cured epichlorohydrin rubber and nitrile butadiene rubber blends / C. He, M. Gao, C. Chen [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2023. – Vol. 63. – No. 10. – P. 3420-3428.
53. Wang, Z. Molecular Dynamics Simulation of Effect of Carbon Nanotube Diameter on Properties of Crosslinked Epichlorohydrin Rubbers / Z. Wang, X. Li, L. Yu, J. Song // *Polymers* – 2024. – Vol. 16. – No. 17. – P. 2419.
54. Nakamura, Y. Cause of the difference in the crosslinking reactivity between polyepichlorohydrin and its copolymer with dithiol-s-triazine / Y. Nakamura, K. Mori, T. Saito // *Nippon Gomu Kyokaishi*. – 1976. – Vol. 49. – No. 6. – P. 345-349.
55. Masuda, Y. Vulcanization of epichlorohydrin rubber by the systems comprising thiuram compounds / Y. Masuda, S. Arai // *Nippon Gomu Kyokaishi*. – 1973. – Vol. 46. – No. 6. – P. 520-527.
56. Шашок, Ж.С. Технология эластомерных материалов. Ингредиенты резиновых смесей: учеб. – метод. пособие / Ж.С. Шашок, Е.П. Усс. – Минск: БГТУ, 2019. – 111 с.

57. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин, А.А. Донцов, В.А. Шершнеv. – 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
58. Дик, Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Дж.С. Дик. – пер. с англ. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
59. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.
60. Гофманн, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофманн. – Ленинград: Химия, 1968. – 464 с.
61. Востриков, Д.С. Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д.С. Востриков, Е.С. Бочкарев, П.В. Димитров, М.А. Ваниев // Известия ВолгГТУ. – 2019. – № 12 (235). – С. 126-131.
62. Галимова, Е.М. Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков: учебное пособие к курсу лекций / Е.М. Галимова. – Нижнекамск: Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. – 80 с.
63. Ghorai, S. Turing of accelerator and curing system in devulcanized green natural rubber compounds / S. Ghorai, A.K. Jalan, M. Roy, A. Das // Polymer Testing. – 2018. – Vol. 69. – P. 133-145.
64. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
65. Кучерский, А.М. Повышение морозостойкости резин путём регулирования плотности сшивания / А.М. Кучерский, М.Е. Вараксин, Г.И. Радаева, Л.Г. Глейзер // Каучук и резина. – 1983. – № 2. – С. 12-14.
66. Бухина, М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин / М.Ф. Бухина. – М.: Химия, 1973. – 240 с.
67. Wyruch, G. Handbook of Plasticizers. 3rd Edition / G. Wyruch. – Toronto: ChemTec Publishing, 2017. – 870 p.
68. Тиниус, К. Пластификаторы / К. Тиниус. – М.: Химия, 1964. – 916 с.

69. Лакеев, С.Н. Основы производства пластификаторов / С.Н. Лакеев, И.О. Майданова, О.В. Ишалина. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. – 163 с.
70. Hansen, C.M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook / C.M. Hansen - 2nd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 546 p.
71. Hansen, C.M. Polymer additives and solubility parameters / C.M. Hansen // Progress in Organic Coatings. – 2004. – Vol. 51. – No. 2 – P. 109-112.
72. Шашок, Ж.С. Пластифицирующие добавки в эластомерных композициях / Ж.С. Шашок, А.В. Лешкевич, Н.Р. Прокопчук, Е.П. Усс // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4. – № 3. – С. 6-25.
73. Шутилин, Ю.Ф. Физикохимия полимеров / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: ВГТА, 2012. – 838 с.
74. Kim, D.Y. Oil resistance and low-temperature characteristics of plasticized nitrile butadiene rubber compounds / D.Y. Kim, G.H. Kim, G.M. Nam [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2019. – Vol. 136. – No. 32. – P. 47851.
75. Wei, X.-F. Plasticizer loss from plastics or rubber products through diffusion and evaporation / X.-F. Wei, E. Linde, M.S. Hedenqvist // npj Materials Degradation. – 2019. – Vol. 3. – P. 1-8.
76. Липовцева, С.Г. Разработка и исследование резин для уплотнителей трубопроводов / С.Г. Липовцева, В.С. Юровский, Ю.А. Синичкина, А.Е. Корнев // Каучук и резина. – 2007. – № 3. – С. 21-24.
77. Петрова, Н.Н. Перспективы применения нового пластификатора дибутоксиэтиладипината для производства резин уплотнительного назначения с повышенной морозостойкостью / Н.Н. Петрова, В.В. Портнягина, Е.С. Федотова // Каучук и резина. – 2008. – № 2. – С. 18-22.
78. Федорова, А.Ф. Исследование влияния диоктилсебацината на свойства эпихлоргидриновых резин / А.Ф. Федорова, М.Л. Давыдова, В.В. Павлова [и др.] // Известия ВолгГТУ. – 2021. – № 5 (252). – С. 27-32.
79. Фазилова, Д.Р. О влиянии различных типов масел на свойства высокомолекулярного "неодимового" цис-1,4-полибутадиена / Д.Р. Фазилова, Д.Р.

- Гималдинов, В.Н. Борисенко [и др.] // Каучук и резина. – 2022. – Т. 81. – № 1. – С. 20-24.
80. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров. Т. 2 / В.А. Кабанов. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – 332 с.
81. Пиотровский, К.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов / К.Б. Пиотровский, З.Н. Тарасова. – М.: Химия, 1980. – 264 с.
82. Зуев, Ю.С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю.С. Зуев, Т.Г. Дегтева. – М.: Химия, 1986. – 264 с.
83. Каблов, В.Ф. Теоретические основы переработки эластомеров, термо- и реактопластов: учеб.-метод. пособие / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков. – Волжский: ВПИ (филиал) ВолГГУ, 2018. – 67 с.
84. Заиков, Г.Е. Почему стареют полимеры / Г.Е. Заиков // Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 12. – С. 48-55.
85. Смирнова, А.И. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Стабилизаторы: учебное пособие / А.И. Смирнова, Н.А. Жук. – Санкт-Петербург: ВШТЭСПБГУПТД, 2016. – 48 с.
86. Глазкова, Н.С. Изучение влияния параметров синтеза фенольных антиоксидантов на выход продуктов / Н.С. Глазкова, А.Г. Ликумович, Л.З. Захарова [и др.] // Вестник Казанского химического университета. – 2014. – Т. 17. – № 4. – С. 136-138.
87. Нейман, Б.М. Старение и стабилизация полимеров / Б.М. Нейман. – М.: Наука, 1964. – 331 с.
88. Архиреев, В.П. Старение и стабилизация полимеров: учебное пособие / В.П. Архиреев. – Казань: КНИТУ, 2002. – 88 с.
89. Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М. Пичугин. – М.: ООО «НТЦ НИИШП», 2008. – 383 с.
90. Махлис, Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия, 1989. – 400 с.

91. Denisov, E.T. Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies, and Enthalpies of Reactions / E.T. Denisov, T.G. Denisova – 2nd ed. – Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. – 289 p.
92. Тухватуллин, Р.Ф. Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам / Р.Ф. Тухватуллин, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – №. 4-5. – С. 84-92.
93. Прокопчук, Н.Р. Модификация свойств эластомерных композиций / Н.Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2012. – 218 с.
94. Sasaki, J. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel / J. Sasaki, K. Hayashi, K. Sugiyama [et al.] // Surface and Coatings Technology – 1992. – Vol. 51. – No. 1-3. – P. 166-175.
95. Anders, S. Macroparticle-free thin films produced by an efficient vacuum arc deposition technique / S. Anders, A. Anders, I. Brown // Journal of Applied Physics – 1993. – Vol. 74. – P. 4239-4241.
96. Гришин, Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. / Б.С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2010. – Ч. 1. – 506 с.
97. Кавун, С.М. Определение кинетических параметров термоокисления и различных путей расходования аминных антиоксидантов при старении серных вулканизатов СКИ-3 в токе воздуха / С.М. Кавун, Н.Л. Пантелеева, М.Ю. Токарева, Г.И. Матюхина // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1986. – Т. 28. – № 11. – С. 2394-2400.
98. Ушмарин, Н.Ф. Новые антиозонанты резин на основе оксиалкилированных производных 4-аминодифениламина / Н.Ф. Ушмарин, С.М. Кавуч // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76. – № 1. – С. 36-41.

99. Mankar, V.H. Sterically Hindered Phenols as Antioxidant / V.H. Mankar, Chhavi // *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*. – 2020. – Vol. 07. – No. 07. – P. 3481-3491.
100. Бельков, М.В. Инфракрасные спектры и фармакологическая активность экранированных фенолов / М.В. Бельков, Г.И. Полозов, И.В. Скорняков [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2011. – Т. 78. – № 3. – С. 427-432.
101. Ершов, В.В. Пространственно-затрудненные фенолы / В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин. – М.: Химия, 1972. – 352 с.
102. Tsverava, M.D. Influence of mildronat on left ventricular systolic, diastolic functional parameters, pulmonary arterial flow and systolic dyssynchrony in patients with congestive heart failure / M.D. Tsverava // *Georgian Med News*. – 2013. – Vol. 218. – P. 34-40.
103. Wang, H. Occurrence, Transformation, and Toxicity of Tire-Derived Chemicals 6PPD and 6PPD-q in the Environment / H. Wang, S. Xu, J. Lu [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2026. – Vol. 60. – No. 9. – P. 6862-6884.
104. Zhao, H.N. Transformation Products of Tire Rubber Antioxidant 6PPD in Heterogeneous Gas-Phase Ozonation: Identification and Environmental Occurrence // H.N. Zhao, X. Hu, Z. Tian [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2023. – Vol. 57. – No. 14. – P. 5621-5632.
105. Кандалинцева, Н.В. Гидрофильные халькогенсодержащие производные алкилированных фенолов: синтез, свойства, антиокислительная и биологическая активность: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03 / Кандалинцева Наталья Валерьевна. – Новосибирск, 2020. – 401 с.
106. Рогинский, В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
107. Kutz, M. Handbook of Environmental Degradation of Materials / M. Kutz. – 2nd ed. – Oxford: William Andrew Publishing, 2012. – 936 с.
108. Кучин, А.В. Антиоксиданты: Химия и их применение / А.В. Кучин, И.Ю. Чукичева, Н.В. Канева, Е.В. Буравлев // *Вестник Уральского отделения РАН*. – 2011. – № 3 (37). – С. 43-57.

109. Нонхибел, Д. Химия свободных радикалов / Д. Нонхибел, Дж. Уолтон. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
110. Shahidi, F. Bailey's Industrial Oil & Fat Products / F. Shahidi. – 6th ed. – Hoboken, NJ: Wiley Interscience. – 2005. – Vol. 1. – 712 p.
111. Мамедова, П.Ш. Оптимизация процесса ортоалкилирования фенола стиролом / П.Ш. Мамедова, В.М. Фарзалиев, Ф.М. Велиева, Э.Р. Бабаев // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 1. – С. 58-63.
112. Разработки НИОХ СО РАН [Электронный ресурс]. – URL: <http://web.nioch.nsc.ru/nioch/novosti-i-ob-yavleniya-2/247-predstavlenie-dissertatsij> (дата обращения 29.01.2026).
113. Багрянская, Е.Г. Инжиниринговый центр на базе Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН / Е.Г. Багрянская, П.А. Заикин, А.Я. Тихонов // Наука и технология Сибири. – 2022. – № 5. – С. 120-123.
114. Соколова, М.Д. Изучение влияния малолетучих и нетоксичных функционализированных фенольных антиоксидантов на физико-механические свойства резин на основе БНКС-18 / М.Д. Соколова, А.Ф. Федорова, М.Л. Давыдова [и др.] // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77. – № 5. – С. 320-325.
115. Петухова, Е.С. Климатические испытания полиэтиленовых композиционных материалов, содержащих различные стабилизирующие добавки / Е.С. Петухова, А.Л. Федоров // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 169-178.
116. Russia Tire Chemical Market Outlook and Forecast 2026-2033 [Электронный ресурс]. – URL: <https://24chemicalresearch.com/reports/279270/russia-tire-chemicals-market-2024-2030-452> (дата обращения 02.02.2026).
117. Раздьяконова, Г.И. Состояние и перспективы развития производства технического углерода (обзор) / Г.И. Раздьяконова, О.А. Кохановская // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 10-15.
118. О Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года: Указ Президента Российской Федерации от 26.10.2020 № 645 // Официальное опубликование

- правовых актов [Электронный ресурс]. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202010260033?ysclid=18oiqzed48439922050&index=1> (дата обращения 02.02.2026).
119. Ефремова, М.К. Основные подходы к развитию Арктической зоны Республики Саха (Якутия) / М.К. Ефремова, С.А. Неустроев // Государственная политика в Арктике. – 2021. – № 4 (8). – С. 4-11.
120. Абрамченко, В.В. Национальный атлас Арктики / В.В. Абрамченко. – М.: АО «Роскартография», 2017. – 480 с.
121. Борисов, А.И. Природно-географические факторы формирования сети автомобильных дорог Республики Саха (Якутия) / А.И. Борисов, Г.А. Гнатюк // Московский экономический журнал. – 2018. – № 5 (3). – С. 63-75.
122. Mukhin, V.V. Investigation of the Plasticizer Content Effects on the Operability of the Epichlorohydrin Rubber Based Elastomeric Material during Full-Scale Test under Cold Climate Conditions and Hydrocarbon Medium Influence / V.V. Mukhin, N.N. Petrova, V.V. Portnyagina [et al.] // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 945. – P. 417-421.
123. Давыдова, М.Л. Исследование стойкости этиленпропиленовых резин к термоциклированию в разных рабочих средах / М.Л. Давыдова, Н.В. Шадрин, А.Ф. Федорова [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2024. – № 11. – С. 41-48.
124. Лукомская, А.И. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин / А.И. Лукомская, В.Ф. Евстратов. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
125. Petrova, N.N. Peculiarities of rubber-oil interaction under the conditions of cold climate / N.N. Petrova, A.F. Fyodorova, O.V. Startsev // In Progress in chemometrics research / A. L. Pomerantsev. – NY: Novascience Publ., 2005. – С. 265-271.
126. Соколова, М.Д. Оценка долговечности морозостойких резин и их композитов в климатических условиях Севера / М.Д. Соколова, Н.В. Шадрин, М.Л. Давыдова [и др.] // Надежность материалов, техники и конструкций в условиях экстремально холодного климата / под. ред. М.П. Лебедева. – Новосибирск: СО РАН, 2025. – 372 с.

127. Ахметов, А.Ф. Свойства нефтей Талаканского месторождения и полученных нефтепродуктов / А.Ф. Ахметов, Е.В. Копытина, А.Н. Колобов // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – № 4. – С. 37-40.
128. Анисимов, И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов [и др.]; под ред. В.М. Школьников. – изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.
129. Алексеев, А.А. Пластификация бутадиен-стирольного блок-сополимера радиального строения промышленными маслами / А.А. Алексеев, Т.В. Петухова, В.С. Осипчик, Э.А. Кириченко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 6. – С. 99-102.
130. ГОСТ 20799-2022. Масла промышленные. Технические условия. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 14 с.
131. ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. – М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
132. ГОСТ Р 54547-2011. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. – М. Стандартинформ, 2018. – 19 с.
133. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин – Казань: КГТУ. – 2002. – 604 с.
134. Сандалов, С.И. Разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов пакеров: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Сандалов Сергей Иванович. – Чебоксары, 2014. – 202 с.
135. Ultra-Barrios, S. Reinforcement of natural rubber using a novel combination of conventional and in situ generated fillers / S. Utrera-Barrios, R. Perera, N. León [et al.] // Composites Part C: Open Access. – 2021. – Vol. 5. – P. 100133.

136. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – М.: Стандартиформ, 2008. – 11 с.
137. ГОСТ 23509-79 (ИСО 4649-85). Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 11 с.
138. ГОСТ 408-78. Резина. Методы определения морозостойкости при растяжении. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 15 с.
139. ГОСТ 11358-74. Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. – М.: Стандартиформ, 2005. – 8 с.
140. ГОСТ 9.029-74 (СТ СЭВ 1217-78). Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 8 с.
141. ГОСТ 269-66. Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 11 с.
142. ГОСТ 9.066-76 (СТ СЭВ 984-78). Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Метод испытания на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 19 с.
143. ГОСТ 263-75 (СТ СЭВ 1198-78). Резина. Метод определения твердости по Шору А. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 7 с.
144. Степанов, М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: справочник / М.Н. Степанов, А.В. Шаврин. – 2-е изд., исправ. и доп. – М.: Машиностроение, 2005. – 399 с.
145. Haldeeva, A.R. Development of frost-resistant rubber based on epichlorohydrin rubber of Hydrin T6000 brand / A.R. Haldeeva, M.L. Davydova, M.D. Sokolova // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 945. – P. 356-361.
146. Hydrin T5010 and T6000 versus CR [Электронный ресурс]. – URL: <https://doczz.net/doc/3394301/hydrin-t5010-and-t6000-vs-cr> (дата обращения 07.05.2018).

147. Haldeeva, A.R. Frost-resistant sealing rubber based on Hydrin T6000 / A.R. Haldeeva, M.L. Davydova, M.D. Sokolova // AIP Conference Proceeding. – 2019. – Vol. 2141. – No. 1. – P. 040002.
148. Yahaya, L.E. Cure characteristics and rheological properties of modified kaolin-natural rubber composites / L.E. Yahaya, K.O. Adebowale, B.I. Olu-Owolabi // American Chemical Science Journal. – 2014. – No. 4 (4). – P. 472-480.
149. Honorato, L. Rheological properties and curing features of natural rubber compositions filled with fluoromica ME 100 / L. Honorato, M. Lopes Dias, C. Azuma, R.C. Reis Nunes // Polimeros. – 2016. – Vol. 26. – No. 3. – P. 249-253.
150. Lopez-Manchado, M.A. Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites / M.A. Lopez-Manchado, M.A. Arroyo, M.B. Herrero, J. Biagiotti // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 89 – No. 1. – P. 1-15.
151. Spanheimer, V. Evaluation of the suitability of different methods for determination of the crosslink density in highly filled EPDM compounds / V. Spanheimer, D. Katrakova-Krüger, Ph. Altenhofer, K. Valtchev // Journal of Polymer Research. – 2023. – Vol. 30 – No. 24. – P. 1-10.
152. Новаков, И.А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И.А. Новаков, С.И. Вольфсон, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.
153. Rittimas, K. Coordination crosslinks of epoxidized natural rubber with reactive zinc chloride / K. Rittimas, Sk. Pichaiyut, Ch. Nakason // Express Polymer Letters. – 2024. – Vol. 18. – No. 11. – P. 1149-1163.
154. Ge, X. Study on viscoelastic behaviors of bentonite/nitrile butadiene rubber anocomposites compatibilized by different silane coupling agents / X. Ge, Zh. Zhang, H. Yu [et al.] // Applied Clay Science – 2018. – Vol. 157. – P. 274-282.
155. Kim, D.Y. Correlation between the Crosslink Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound via Accelerators and Reinforcement / D.Y. Kim, J.W. Park, D.Y. Lee, K.H. Seo // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – No. 9. – P. 1-14.
156. Davydova, M.L. Influence of vulcanizing system on properties and structure of rubbers based on Hydrin T6000 epichlorohydrin rubber / M.L. Davydova, N.V.

Shadrinov, A.R. Khaldeeva [et al.] // *Inorganic Materials: Applied research*. – 2021. – Vol. 12. – No. 4. – P. 859-865.

Переводная версия: Давыдова, М.Л. Влияние вулканизирующей системы на свойства и структуру резин на основе эписхлоргидринового каучука марки Hydrin T6000 / М.Л. Давыдова, Н.В. Шадрин, А.Р. Халдеева [и др.] // *Материаловедение*. – 2020. – № 9. – С. 10-15.

157. Ghosh, J. Manifestation of accelerator type and vulcanization system on the properties of silica-reinforced SBR/devulcanize SBR blend vulcanizates / J. Ghosh, S. Ghorai, A.K. Jalan [et al.] // *Advances in Polymer Technology*. – 2018. – Vol. 37. – P. 2636-2650.

158. Краус, Дж. Усиление эластомеров / Дж. Краус. – М.: Химия, 1968. – 484 с.

159. Якубов, Б.Б. Модификация композиционных эластомерных материалов полифункционального назначения / Б.Б. Якубов, А.С. Ибадуллаев, Д.К. Якубова, Э.У. Тешабаева // *Universum: технические науки*. – 2021. – № 10 (91). – С. 86-92.

160. Касперович, А.В. Исследование структуры резин, модифицированных в жидкой среде / А.В. Касперович, Е.П. Усс, Ж.С. Шашок // *Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. – 2010. – № 4. – С. 165-169.

161. Усс, Е.П. Модифицирование уплотнительных резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильных каучуков в среде полиэтиленоксида: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Усс Елена Петровна. – Минск, 2011. – 21 с.

162. Zhang, X. Bridging experiments and theory: isolating the effects of metal–ligand interactions on viscoelasticity of reversible polymer networks / X. Zhang, Y. Vidavsky, S. Aharonovich [et al.] // *Soft Matter*. – 2020. – Vol. 16 – No. 37. – P. 8591-8601.

163. Федорова, А.Ф. Исследование влияния ускорителей вулканизации на свойства резин на основе эписхлоргидринового каучука / А.Ф. Федорова, А.Р. Халдеева, М.Л. Давыдова, М.Д. Соколова // *Каучук и резина*. – 2022. – Т. 81. – № 3. – С. 118-122.

164. Nakason, Ch. The influence of crosslink characteristics on key properties of dynamically cured NR/PP blends / Ch. Nakason, Ch. Manleh, N. Lopattananon, A. Kaesaman // *Express Polymer Letters*. – 2024. – Vol. 18 – No. 5. – P. 487-503.
165. Rajawasam, C.W. H. Educational series: characterizing crosslinked polymer networks / C.W. H. Rajawasam, O.J. Dodo, M.A.S.N. Weerasinghe [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2024. – Vol. 15. – P. 219-247.
166. Sirisomboon, P. Natural rubber and its crosslink density / P. Sirisomboon, S. Sharma, J. Posom [et al.] // *Chemical Biology* / M. Senturk. – London: IntechOpen, 2025. – P. 115613.
167. Kratina, O. The effect of apparent density of sulfidic crosslink and their chemical nature on self-heat build-up in carbon black filled natural rubber under cyclic mechanical loading / O. Kratina, M. Pöschl, R. Stoček // *Polymer Degradation and Stability*. – 2024. – Vol. 227. – P. 110871.
168. Бочкарев, Е.С. Влияние вулканизирующей группы на озоно- и атмосферостойкость резин в условиях нагруженного состояния: дис. ... канд. техн. наук: 1.4.7 / Бочкарев Евгений Сергеевич. - Волгоград, 2022. – 168 с.
169. Жовнер, Н.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие / Н.А. Жовнер, Н.А. Чиркова, Г.А. Хлебов. – Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. – 276 с.
170. Bieliński, D.M. Mechanical properties and friction of rubber vulcanizates: Aspects of crosslink structure / D.M. Bieliński, A. Stępkowska // *Archives of Civil Mechanical Engineering*. – 2013. – Vol. 13. – P. 192–198.
171. Кучерский, А.М. Упругие и релаксационные свойства резин при малых деформациях: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.12 / Кучерский Александр Михайлович. – Москва, 1995. – 43 с.
172. Давыдова, М.Л. Выбор ускорителей вулканизации для резин на основе эпихлоргидринового каучука / М.Л. Давыдова, А.Р. Халдеева, А.Ф. Федорова, М.Д. Соколова // *Перспективные материалы*. – 2023. – № 3. – С. 24-31.
- Переводная версия: Davydova, M.L. Choice of accelerators of the vulcanization group for rubbers based on epichlorohydrin rubber / M.L. Davydova, A.R. Khaldeeva, A.F.

Fedorova, M.D. Sokolova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2023. – Vol. 14 (5). – P. 1321-1326.

173. Lan, Y. Comparing and correlating solubility parameters governing the self-assembly of molecular gels using 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol as the gelator / Y. Lan, M.G. Corradini, X. Liu [et al.] // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30 – No. 47. – P. 14128-14142.

174. Nielsen, T.B. Elastomer swelling and Hansen solubility parameters / T.B. Nielsen, C.M. Hansen // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol. 24. – No. 8. – P. 1054-1061.

175. Zeng, W. Solubility Parameters / W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, H.L. Frisch // *Hansen Solubility Parameters in Practice* / S. Abbott, C.M. Hansen, H. Yamamoto. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – Chapter 16. – P. 289-303.

176. Козлов, П.В. Физико-механические основы пластификации полимеров / П.В. Козлов, С.П. Папков. – М.: Химия, 1982. – 224 с.

177. Oh, J. Effect of plasticizer and curing system on freezing resistance of rubbers / J. Oh, Y. Yoo, I. Yoo [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – No. 2. – P. 39795.

178. Li, X. The effect of paraffinic oil and aromatic oil on the crosslinks and physical properties of butyl rubber / X. Li, S. Tan, G. Liu [et al.] // *Journal of Macromolecular Science*. – 2016. – Vol. 55. – No. 5. – P. 494-502.

179. Волоцкой, А.Н. Оценка влияния полярности пластификатора на динамические свойства полимерных материалов на основе этиленвинилацетата / А.Н. Волоцкой, Ю.В. Юркин, В.Д. Черкасов [и др.] // *Вестник БГТУ*. – 2018. – № 9. – С. 15-23.

180. Павлова, В.В. Влияние химического строения пластификаторов на физико-механические и низкотемпературные свойства резин на основе эпихлоргидринового каучука / В.В. Павлова, М.Д. Соколова // *Полимерные и композиционные материалы в условиях Севера*. – Киров: Изд-во «МЦИТО», 2021. – С. 40-43.

181. Соколова, М.Д. Исследование влияния технологии введения пластификаторов на свойства резин на основе эпихлоргидринового каучука / М.Д.

Соколова, А.Ф. Федорова, В.В. Павлова // Арктика: инновационные технологии, кадры, туризм. – 2020. – № 1 (2). – С. 201-207.

182. Кротова, О.А. Исследование влияния пластифицирующих компонентов на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения / О.А. Кротова, Ж.С. Шашок, Е.П. Усс [и др.] // Труды БГТУ. – 2024. – № 1. – С. 75-81.

183. Чиркова, Ю.Н. Влияние новых антиоксидантов на технологические свойства резиновых смесей / Ю.Н. Чиркова, Д.Н. Земский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 3. – С. 115-116.

184. Вольфсон, С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом / С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина [и др.] // Каучук и резина. – 2010. – № 3. – С. 11-14.

185. Шашок, Ж.С. Исследование влияния различных марок технического углерода на технические свойства резин / Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, А.В. Касперович // Труды БГТУ. – 2016. – № 4. – С. 5-10.

186. Кольцов, Н.И. Комбинации пластификаторов с наполнителями для повышения морозостойкости резин / Н.И. Кольцов, Н.Ф. Ушмарин, С.А. Иссакова [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29. – № 3. – С. 86-91.

187. Гришин, Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направление развития: монография / Б.С. Гришин. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 420 с.

188. Zhang, P. Material development for lowering rolling Resistance of tires / P. Zhang, M. Morris, D. Doshi // Rubber Chemistry and Technology. – 2016. – Vol. 89 (1). – P. 79-116.

189. Hou, F. Payne effect of thermo-oxidatively aged isoprene rubber vulcanizates / F. Hou, Y. Song, Q. Zheng // Polymer. – 2020. – Vol. 195. – P. 122432.

190. Xu, Z. Payne effect of carbon black filled natural rubber compounds and their carbon black gels / Z. Xu, Y. Song, Q. Zheng // Polymer. – 2019. – Vol. 185. – P. 121953.

191. Боброва, В.В. Биоконпонент для эластомерных композиций / В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко // Труды БГТУ. Серия 2. – 2023. – № 1 (265). – С 112-121.

192. Пейн А. Динамические свойства наполненных резин / А. Пейн // Каучук и резина. Наука и технология / Д.Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич. – пер. с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – Гл. 3. – С. 73-114.
193. Куперман, Ф.Е. К вопросу о механизме усиления каучуков техуглеродом / Ф.Е. Куперман // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2015. – Т. 21. – № 1. – С. 65-82.
194. Митряева, Н.С. Влияние совместной системы немодифицированных многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода на физико-механические и электрофизические свойства резины на основе синтетического цисизопренового каучука: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Митряева Наталья Сергеевна. – Омск, 2020. – 128 с.
195. Влияние усиливающих наполнителей на динамические свойства резин [Электронный ресурс]. – URL: https://bstudy.net/842755/tehnika/vliyanie_usilivayuschih_napolniteley_dinamicheskie_svoystva_rezin (дата обращения 02.12.2025).
196. Ahankari, S.S. Hysteresis measurements and dynamic mechanical characterization of functionally graded natural rubber–carbon black composites / S.S. Ahankari, K.K. Kar // Polymer Engineering & Science. – 2010. – Vol. 50 (5). – P. 871-877.
197. Мозгалёв, В.В. Расчет и конструирование резиновых изделий и форм: учеб. - метод. пособие / В.В. Мозгалёв, П.К. Липлянин. – Минск: БГТУ, 2010. – 149 с.
198. Al-Hartomy, O.A. Influence of carbon black structure and specific surface area on the mechanical and dielectric properties of filled rubber composites / O.A. Al-Hartomy, F. Al-Solamy, A. Al-Ghamdi [et al.] // International Journal of Polymer Science. – 2011. – Vol. 8 (9). – P. 521985.
199. Орлов, В.Ю. Производство и использование технического углерода для резин / В.Ю. Орлов, А.М. Комаров, Л.А. Ляпина. - Ярославль: Изд. Александр Рутман, 2002. – 512 с.
200. Mostafa, A. Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds / A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M.R.

- Bayoumi, M.G. El-Sebaie // *Materials & Design*. – 2009. – Vol. 30. – No. 5. – P. 1561-1568.
201. Klein, E. On the energetics of phenol antioxidants activity / E. Klein, V. Lukeš, C. Zuzana // *Petroleum and Coal*. – 2005. – Vol. 47 (1). – P. 33-39.
202. Халдеева, А.Р. Исследование влияния пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов на климатическую устойчивость резин на основе эпихлоргидринового каучука / А.Р. Халдеева, М.Л. Давыдова, М.Д. Соколова [и др.] // *Нефтегазовое дело*. – 2021. – Т. 19. – № 2. – С. 78-90.
203. Распоряжение Правительства РФ от 29 декабря 2021 г. № 3973-р // *Официальное опубликование правовых актов [Электронный ресурс]*. – URL: <http://static.government.ru/media/acts/files/1202112310124.pdf> (дата обращения 02.02.2026).
204. Константинова, В.А. Статистический ежегодник Республики Саха (Якутия): стат. сборник. / В.А. Константинова, А.П. Горохова, М.Н. Керемясова. – Якутск, 2025. – 470 с.
205. Гаврилова, М.К. Климат центральной Якутии / М.К. Гаврилова. – Якутск: Книжное издательство, 1973. – 120 с.
206. Гаврилова, М.К. Изменение климата (температура воздуха и осадки) на территории Якутии и возможности его влияния на сельское хозяйство / М.К. Гаврилова // *Наука и образование*. – 2009. – № 3. – С. 48-50.
207. Звягинцев, А.М. Мониторинг общего содержания озона и УФ-облученности: основные результаты / А.М. Звягинцев, Н.С. Иванова, И.Н. Кузнецова [и др.] // *Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем*. – 2017. – Т. 28. – № 6. – С. 85-98.
208. Михайлов, А.А. Состояние озонового слоя над Якутией / А.А. Михайлов, П.П. Аммосов, Г.А. Гаврильева [и др.] // *Наука и техника в Якутии*. – 2003. – № 2 (5). – С. 49-50.
209. Погода в Якутске [Электронный ресурс]. – URL: <https://world-weather.ru/pogoda/russia/yakutsk/> (дата обращения 02.08.2019).

210. Ребизова, В.Г. Изменение свойств резин в процессе длительного хранения в натуральных условиях / В.Г. Ребизова, М.С. Добросклонская, А.С. Косенкова. - М.: НИИТЭнефтехим, 1974. – 28 с.
211. Hu, Q. Performance of thermal-oxidative aging on the structure and properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) vulcanizates / Q. Hu, Q. Chen, P. Song [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – No. 10. – P. 2329.
212. Солнцев, Ю.П. Материалы для низких и криогенных температур: энциклопедический справочник / Ю.П. Солнцев, Б.С. Ермаков, О.И. Слепцов. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2008. – 768 с.
213. Заиков, Г.Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Г.Е. Заиков. – Санкт-Петербург: Новые основы и технологии, 2008. – 422 с.
214. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
215. Беллами, Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Дж. Беллами; под ред. Ю.А. Пентина. – пер. с англ. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.
216. Эмануэль, Н.М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1900. – 368 с.
217. La Mantia, F.P. Time–carbonyl groups equivalence in photo-oxidative aging of virgin/recycled polymer blends / F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva // *Plastics, Rubber and Composites*. – 2004. – Vol. 33 (4). – P. 184-186.
218. Rohana Yahya, Y.S. Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60) / Y.S. Rohana Yahya, A.R. Azura, Z. Ahmad // *Journal of Physical Science*. – 2011. – Vol. 22 (2). – P. 1-14.
219. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
220. Зуев, Ю.С. Проницаемость полимерных материалов / Ю.С. Зуев, С.А. Рейтлингер. – М.: Химия, 1974. – 270 с.

221. Ступишин, Ю.В. Влияние химического состава нефтяных масел на изменение веса резиновых деталей / Ю.В. Ступишин // Химия и технология топлив и масел. – 1966. – № 2. – С. 52-53.
222. Вершкайн, Р.Р. Стойкость резин к средам нефтяного происхождения / Р.Р. Вершкайн, Л.П. Чайская. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 47 с.
223. Чалая, О.Н. Состав и свойства нефти Талаканского месторождения / О.Н. Чалая, И.Н. Зуева, С.Х. Лифшиц [и др.] // Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия): материалы конф. – Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2001. – С. 165-170.
224. Шайдаков, В.В. Свойства и испытания резин / В.В. Шайдаков. – М.: Химия, 2002. – 235 с.
225. Бухаров, С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.03 / Бухаров Сергей Владимирович. – Казань, 2004. – 48 с.
226. Ахмедов, С.Б. Полезные ископаемые Республики Саха (Якутия) / С.Б. Ахмедов, Д.А. Исаков // Инновационная наука. – 2016. – № 4. – С. 14-17.
227. Морган, Г.Дж. Факторы, определяющие уплотнительную способность / Г.Дж. Морган // Каучук и резина. – 2000. – № 3. – С. 35-42.
228. Туймаада-нефть [Электронный ресурс]. – URL: <https://tuneft.ru/about-us?slug> (дата обращения 15.12.2025).
229. Саханефтегазсбыт [Электронный ресурс]. – URL: <https://aosngs.ru/about/obshchaya-informatsiya/> (дата обращения 15.12.2025).
230. Сервис-Кранспецавтоматика – Ремонт спецтехники [Электронный ресурс]. – URL: <https://servis-kranspetsavtomatika-ooo.orgs.biz/#about> (дата обращения 15.12.2025).
231. Топливоно-заправочная компания «АэропортГСМсервис» [Электронный ресурс]. – URL: <https://tzkyakutsk.ru/> (дата обращения 15.12.2025).
232. Международный аэропорт «Якутск» [Электронный ресурс]. – URL: <https://yks.aero/about/today> (дата обращения 15.11.2025).

УТВЕРЖДАЮ

Ген. директор ОАО НК «Туймаада-нефть»
С.М.Чепалов
2015г.



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФНГ СО РАН
А.Ф.Сафронов
2015г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ОАО НК «Туймаада-нефть» с одной стороны и представители Института проблем нефти и газа СО РАН зав. лабораторией материаловедения, д.т.н. М.Д. Соколова; с.н.с., к.т.н. М.Л. Давыдова; с.н.с., к.т.н. Н.В.Шадринов; инженер Халдеева А.Р., технолог Р.Ф. Биклибаева; и.с. А.А.Христофорова; инженер К.П. Антоев с другой стороны, оформили настоящий акт внедрения.

Резины на основе эпихлоргидрированного каучука Hydrin T6000 прошли расширенные испытания на АЗС ОАО НК «Туймаада-нефть» на территории Республики РС(Я) (декабрь-2014 г. – февраль 2015 г.) в составе уплотнений заправочных пистолетов:

- манжета уплотнительная 15x5мм.

По сравнению со штатными уплотнениями ресурс уплотнений из резин на основе эпихлоргидрированного каучука Hydrin T6000 в зимний период выше в 2,3 раза.

Результаты работы внедрены на АЗС ОАО НК «Туймаада-нефть».

От ИФНГ СО РАН

От ОАО НК «Туймаада-нефть»

Ответственный исполнитель:

Начальник АЗС

 М.Д. Соколова


 Л.П. Андросов

Исполнители:

 М.Л. Давыдова

 Р.Ф. Биклибаева

 Н.В. Шадринов

 А.Р. Халдеева

 А.А. Христофорова

 К.П. Антоев



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители Якутского филиала нефтебазы ОАО «Саханефтегазбыт» с одной стороны и представители Института проблем нефти и газа СО РАН и.о. зав. лабораторией материаловедения, к.т.н. П.Н. Петрова, с.н.с. М.Л. Давыдова, ст.-иссл. Халдеева А.Р., технолог Р.Ф. Биклибаева с другой стороны, оформили настоящий акт внедрения.

Резина на основе эпихлоргидринового каучука марки Hudsil T6000 прошли расширенные испытания в составе уплотнителей для технологического оборудования Якутского филиала нефтебазы ОАО «Саханефтегазбыт»

- топливно-раздаточных шлангов (манжета 24x34x4);
- топливно-раздаточных пистолетов ПАНЕХ (манжета 15x8, уплотнение клапана 10x25x3).

Основные результаты работы: уплотнения из разработанной резины, обладающей высокой морозо- и маслостойкостью, имеют срок службы в два-три раза превышающий срок службы штатных уплотнений.

Результаты работ внедрены в технологическом оборудовании бензозаправочных станций ОАО «Саханефтегазбыт».

От ИИПГ СО РАН

Ответственный исполнитель:

П.Н. Петрова

Исполнители:

М.Л. Давыдова

А.Р. Халдеева

Р.Ф. Биклибаева

От Якутского филиала

нефтебазы ОАО «Саханефтегазбыт»

Нач. цеха по ремонту АЗС

Е.А. Кравцов

Механик цеха АЗС

О.А. Шенетов



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители Якутского филиала нефтебазы ОАО «Саханефтегазбыт» с одной стороны и представители Института проблем нефти и газа СО РАН и.о. зав. лабораторией материаловедения, к.т.н. П.Н. Петрова, с.н.с. М.Л. Давыдова, ст.-иссл. Халдеева А.Р., технолог Р.Ф. Биклибаева с другой стороны, оформили настоящий акт внедрения.

Резина на основе эпоксидгидринового каучука марки Hydrin T6000 прошли расширенные испытания в составе уплотнителей для технологического оборудования Якутского филиала нефтебазы ОАО «Саханефтегазбыт» в гидравлической системе топливно-раздаточных колонок Taisunof (уплотнительные кольца: 065-068-19; 100-105-30; 110-115-30; 037-040-25)

Основные результаты работы: уплотнения из разработанной резины, обладающей высокой морозо- и маслостойкостью, имеют срок службы в два-три раза превышающий срок службы штатных уплотнений.

Результаты работ внедрены в технологическом оборудовании бензозаправочных станций ОАО «Саханефтегазбыт».

От ИИНГ СО РАН

Ответственный исполнитель.

П.Н. Петрова

Исполнители:

М.Л. Давыдова

А.Р. Халдеева

Р.Ф. Биклибаева

От Якутского филиала
 нефтебазы ОАО «Саханефтегазбыт»

Нач. склада по ремонту АЗС

Е.А.Кравцов

Механик цеха АЗС

О.А. Шепетов

УТВЕРЖДАЮ
Ген. директор ООО «Сервис-
Кранспецавтоматика»



Д.В. Мышенков

УТВЕРЖДАЮ
ВРИО директора ИПНГ СО РАН



д.т.в.
М.Д. Соколова
2018г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители Общества с ограниченной ответственностью «Сервис-Кранспецавтоматика» с одной стороны и представители Института проблем нефти и газа СО РАН и.о. зав. лабораторией материаловедения, к.т.н. П.Н. Петрова, с.н.с. М.Л. Давыдова, м.н.с. А.Р. Халдеева, технолог Р.Ф. Биклибаева с другой стороны, оформили настоящий акт внедрения.

Резина на основе эпихлоргидринового каучука марки Hudep T6000 прошла расширенные испытания в составе уплотнителей для гидравлических цилиндров:

- а) Уплотнительное кольцо 190x203x70
- б) Уплотнительная манжета 110x100
- в) Комбинированное уплотнительное кольцо 100x120x12.5

Основные результаты работы: уплотнения из разработанной резины, обладающей высокой морозо- и маслостойкостью, имеют срок службы в два-три раза превышающий срок службы штатных уплотнений.


Результаты работ внедрены в ремонтный процесс гидравлических цилиндров.

От ИПНГ СО РАН


Ответственный исполнитель:

 П.Н. Петрова

Исполнители:

 М.Л. Давыдова

 А.Р. Халдеева

 Р.Ф. Биклибаева

От ООО «Сервис-Кранспецавтоматика»

Механик цеха



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «ТЗК «Аэропорт ГСМ»



Н.И. Михайлова

2019г.

УТВЕРЖДАЮ
директор ИПНГ СО РАН

д.т.ч.

М.Д. Соколова

2019г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители Общества с ограниченной ответственностью «ТЗК «Аэропорт ГСМ сервис» с одной стороны и представители Института проблем нефти и газа СО РАН в.н.с. А.Ф. Федорова, с.н.с. М.Л. Давыдова, м.н.с. А.Р. Халдеева, технолог Р.Ф. Биклибаева с другой стороны, оформили настоящий акт внедрения.

Резина на основе эниклортириинового каучука марки Hudsip T6000 прошла расширенные испытания в составе:

- торцевых уплотнений наконечников системы нижней заправки воздушных судов.
- защитных крышек рукавов системы нижней заправки воздушных судов.

По сравнению со штатными уплотнениями ресурс уплотнений из резины на основе Hudsip T6000 в зимний период выше 2 раза. Результаты работ внедрены в ремонтный процесс топливо-заправочных систем воздушных судов.

От ИПНГ СО РАН

Ответственный исполнитель:

А.Ф. Федорова

Исполнители:

М.Л. Давыдова

А.Р. Халдеева

Р.Ф. Биклибаева

От ООО «ТЗК «Аэропорт ГСМ сервис»

Директор по производству

А.К. Ахметбеков

Инженер по качеству

Е.И. Васильев

УТВЕРЖДАЮ

Гл. механик АО «Аэропорт Якутск»



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПНГ СО РАН д.т.н.



М.Д. Соколова

2021 г.

АКТ

о внедрении разработанных в ИПНГ СО РАН резиновых смесей в АО «Аэропорт Якутск»

Мы, нижеподписавшиеся, представители Института проблем нефти и газа СО РАН обособленного подразделения ФИЦ Якутский научный центр СО РАН зам. директора по научной работе, к.т.н. Шадринов Н.В., инженер-технолог Биклибаева Р.Ф. и представитель АО «Аэропорт Якутск» инженер МТО Вакуленко А.В., составили настоящий акт внедрения о том, что резиновые смеси, изготовленные согласно рецептуре Патента РФ №2685089 «Морозостойкая резиновая смесь на основе эпихлоргидринового каучука Nudrin T-6000» (Авторы: Давыдова М.Л., Халдеева А.Р., Соколова М.Д., Федорова А.Ф.) и Патента РФ 2719809 «Маслобензостойкая морозостойкая резиновая смесь с повышенной термостойкостью» (Авторы: Шадринов Н.В., Борисова А.А., Халдеева А.Р., Павлова В.В., Ангоел К.П., Соколова М.Д.) прошли опытно-промышленные испытания в составе уплотнительного кольца (0,13x0,18x30) и уплотнительной втулки (8x22x14) трубки топливной рампы аэродромного тягача Douglas-Kalmag TLB-600 для буксировки воздушных судов массой до 48 тонн, эксплуатируемого в аэропорту г. Якутска.

Испытания уплотнений, проводимые с 07.10.2020 по 15.01.2021, показали, что резинотехнические изделия, изготовленные на основе рецептуры резиновой смеси по Патенту РФ №2685089 и Патенту РФ 2719809, полностью выдерживают эксплуатационные нагрузки при температуре окружающего воздуха до -52°C в среде дизельного топлива и позволяют увеличить срок эксплуатации уплотнений. Вследствие увеличения срока эксплуатации, снижаются расходы на ремонтно-восстановительные работы, связанные с заменой вышедшего из строя уплотнения.

Члены комиссии:

Зам. дир. ИПНГ СО РАН, к.т.н.  Н.В. ШадриновИнж.-технолог ИПНГ СО РАН  Р.Ф. БиклибаеваИнженер МТО АО «Аэропорт Якутск»  А.В. Вакуленко