

**К. Н. Слободкина, Л. М. Амирова, К. Б. Вернигоров,
В. И. Машуков, С. И. Вольфсон, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов**

САМОВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ЖИДКОГО ТИОКОЛА

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, жидкий тиокол, самовосстанавливающиеся композиции.

*Изучена возможность использования жидкого тиокола как модификатора, способствующего самовосстановлению дефектов материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука, появляющихся в процессе эксплуатации. Продемонстрирован эффект самовосстановления вулканизованных композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола после термической обработки. Резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола были приготовлены в смесителе-пластикордере «Brabender» (Германия). Температура смешения составляла 100 °С, время смешения – 12 минут, скорость вращения роторов смесителя – 60 оборотов в минуту. В качестве вулканизирующей системы использовали комбинацию *p*-хинондиоксида (*p*-ХДО) и диоксида марганца (MnO₂), соотношение ингредиентов в окислительно-восстановительной системе составляло 3:6. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре 150 °С, время вулканизации составляло 30 минут. Полученный материал был подвергнут как дефектам в виде царапин, так и полной механической дезинтеграции. Было показано, что после термической обработки поверхность материала на основе БНК и жидкого тиокола полностью восстановилась: следы повреждений и дефектов исчезли. Таким образом, придание исследуемым эластомерным композициям свойств самовосстановления, устойчивости к повреждениям, таким, например, как царапины и трещины, позволяет расширить область применения материалов на основе смеси БНК и жидкого тиокола. Особенно это актуально для уплотнений и герметизирующих соединений.*

**K. N. Slobodkina, L. M. Amirova, K. B. Vernigorov, V. I. Mashukov,
S. I. Wolfson, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

SELF-HEALING OF ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON BLENDS OF NITRILE BUTADIENE RUBBER AND LIQUID THIOKOL

Key words: butadiene-nitrile rubber, liquid thiokol, self-healing compositions.

*The possibility of using liquid thiokol as a modifier facilitating the self-healing of defects in nitrile-butadiene rubber-based materials that appear during service was studied. The self-healing effect of vulcanized compounds based on a mixture of nitrile-butadiene rubber and liquid thiokol after heat treatment was demonstrated. Rubber compounds based on nitrile-butadiene rubber and liquid thiokol were prepared in a Brabender plastic mixer (Germany). The mixing temperature was 100°C, the mixing time was 12 minutes, and the mixer rotor speed was 60 rpm. A combination of *p*-quinone dioxime (*p*-QDO) and manganese dioxide (MnO₂) was used as the vulcanizing system; the ratio of ingredients in the redox system was 3:6. Vulcanization was performed in a hydraulic press at 150°C for 30 minutes. The resulting material was subjected to both scratch- and complete mechanical disintegration. It was shown that after heat treatment, the surface of the NBR-based material and liquid thiokol was completely restored: traces of damage and defects disappeared. Thus, imparting self-healing properties and resistance to damage, such as scratches and cracks, to the elastomer composites under study expands the scope of application of materials based on a blend of NBR and liquid thiokol. This is particularly relevant for seals and sealing joints.*

Введение

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) нашли широкое применение в машиностроении в качестве уплотнителей и герметизирующих материалов. В литературе [1-6] представлены результаты исследований, направленные на поиск путей модификации материалов на основе БНК с целью улучшения технологических и эксплуатационных свойств. В процессе эксплуатации композиционные материалы герметизирующего и уплотнительного назначения подвергаются преждевременному разрушению в результате воздействия множества факторов: механические нагрузки, действия агрессивных сред, ультрафиолетовое излучение и температура. Для решения проблемы износа и долговечности полимерных композиций необходимы инновационные материалы, устойчивые к различным видам старения.

Поэтому в настоящее время особый интерес представляют самовосстанавливающиеся композиционные материалы [7-10]. Их разработка и внедрение позволяют не только увеличить срок эксплуатации изделий, но и обеспечить возможность их экстренного ремонта [11-14]. Важнейшим аспектом для данного класса материалов является обеспечение их долговечности и ремонтпригодности. Низкая эффективность применяемых в настоящее время методов усиливает актуальность инноваций как в области исследований, так и в практической разработке. Поэтому в настоящее время актуальными являются исследования по разработке композиционных материалов пригодных к самовосстановлению и экстренному ремонту.

На основании вышеизложенного целью работы явилось исследование возможности самовосстановления материала на основе БНК и жидкого тиокола.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований были выбраны бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-40 АМН

(ТУ 38.30313-2006) производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука», жидкий тиокол марки НВБ-2 (ТУ 38.50309-93) производства ОАО «Казанский завод синтетического каучука». Резиновые смеси были приготовлены в смесителе-пластикордере «Vrabender» (Германия). Температура смешения – 100 °С, время смешения – 12 минут, скорость вращения роторов смесителя – 60 оборотов в минуту. В качестве вулканизирующей системы выступала комбинация *n*-хинондиоксида (*n*-ХДО) и диоксида марганца (MnO₂), соотношение ингредиентов в окислительно-восстановительной системе составляло 3:6. Вулканизация проводилась в гидравлическом прессе при температуре 150 °С, время вулканизации составляло 30 минут [15].

Результаты и их обсуждение

Способность к самовосстановлению композиционных материалов на основе БНК и жидкого тиокола может быть достигнута за счет сочетания обратимых связей и быстрой сегментарной динамики.

В ранее проведенных исследованиях [16-17] с помощью динамического механического анализа было установлено, что введение жидкого тиокола приводит к снижению температуры стеклования максимально на 7 °С относительно контрольного образца, не содержащего жидкий тиокол.

Максимальное снижение температуры стеклования наблюдается при соотношении БНК -жидкий тиокол 80-20 и 60-40. При данных соотношениях, по видимому, полимерная матрица системы «БНК-жидкий тиокол» может быстрее перейти в мобильное состояние, облегчая перегруппировку связей через границу раздела трещин. Это делает данные составы самыми перспективными для исследования процесса самовосстановления.

Так как дисульфидная связь требует термической обработки для разрыва и возможности перестраивания дисульфидов [7-14], представляло также интерес изучить адгезионные свойства материалов на основе БНК и жидкого тиокола.

В работе [18] было показано, что введение жидкого тиокола в интервале 10-30 мас. ч. способствует росту адгезионной прочности как к дюралюминию, так и к стали, а так же к субстратом на основе резины. Для достижения максимальных адгезионных показателей в композициях на основе БНК оптимальным является содержание 20 мас. ч. тиокола в смеси. Дальнейшее увеличение содержания жидкого тиокола приводит к снижению адгезионной прочности. При этом наблюдался рост работы разрушения этих композиций.

В данном случае жидкий тиокол действует как пластификатор и эластификатор, модифицируя структуру материала, улучшая его механические и реологические характеристики. Также было выявлено, что увеличение деформационной составляющей адгезионной прочности, за счет роста работы разрушения, является причиной наблюдаемого экспериментального роста самой адгезионной прочности. Данный факт подкрепляется тем, что измеренная адгезионная прочность остаётся неизменной независимо от того, каким методом её определяют (сдвиг,

отслаивание, отрыв) или на каком материале (дюралюминий, сталь). Функциональность исследуемого эластомера тесно связана со специфическими релаксационными процессами, характерными для адгезивов типа "чувствительных к давлению". Эти процессы играют важную роль в формировании и поддержании адгезионного контакта между материалами [6,17,18].

Можно предположить, что процесс самозалечивания имеет фундаментальную связь с адгезией. Самовосстановление по своей физической сути является процессом аутогезии (самослипания). Для того, чтобы герметизирующий материал восстановил свою целостность, процесс должен пройти определенные этапы, которые напрямую зависят от адгезионных свойств.

Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность использования жидкого тиокола для реализации самовосстановления дефектов, появляющихся в процессе эксплуатации.

Традиционные эластомерные материалы теряют свои свойства в результате каких-либо повреждений. Дальнейшая эксплуатация является проблематичной, так как часто данные материалы не могут восстановить свою целостность. Динамические сетки, созданные на основе дисульфидных связей, могут представлять собой перспективное решение данной проблемы.

Для восстановления дефектов и повреждений эластомерных материалов на основе БНК и жидкого тиокола необходимо выполнить следующие действия: нагреть поврежденный образец материала до определенной температуры, вызвать размягчение полимерной матрицы и тем самым запустить обменную реакцию дисульфидных фрагментов.

Для демонстрации эффекта самовосстановления на поверхности материала (БНК/тиокол) были созданы искусственные порезы (рис. 1). После этого образец подвергли термической обработке в печи-автоклаве в течение 2 часов при температуре 170 °С и давлении 28,4 кПа. Как видно на рис. 2, поверхность материала полностью восстановилась — следы нанесенных повреждений исчезли.



Рис. 1 – Материал с поврежденной поверхностью
Fig. 1 – Material with a damaged surface

Для наглядной демонстрации самовосстанавливающихся свойств материал был подвергнут механическому разрушению с получением мелких фрагментов (рис. 3). Полученная крошка была спрессована в пресс-форме с использованием струбицы. Затем

спрессованный образец был подвергнут термообработке в печи-автоклаве течение 2 часов при температуре 170 °С.



Рис. 2 – Материал с восстановившейся поверхностью

Fig. 2 – Material with a restored surface



Рис. 3 – Раздробленный материал на основе смеси БНК и жидкого тиокола

Fig. 3 – Fragmented material based on a mixture of nitrile-butadiene rubber (NBR) and liquid thiocol

На рис. 4 представлен восстановленный образец после термообработки. Раздробленный материал полностью восстановил свою структуру под воздействием давления и температуры. Таким образом, нами выявлен эффект самовосстановления материала на основе смеси БНК и жидкого тиокола.



Рис. 4 – Восстановленный материал на основе смеси БНК и жидкого тиокола

Fig. 4 – Reconstituted material based on a mixture of NBR and liquid thiocol

Придание исследуемым эластомерным композициям свойств самовосстановления, устойчивости к повреждениям, таким, например, как царапины, позволяет расширить область применения материалов на основе смеси БНК и жидкого тиокола.

Заключение

Таким образом, доказана способность к самовосстановлению композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и жидкого тиокола.

Модификация БНК жидким тиоколом позволит значительно повысить эксплуатационные характеристики и долговечность материалов, а также расширить области их применения в промышленности.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № 075-00021-26-00 от 12.01.2026 (FZSG-206-0003).

Литература

1. Я. А. Вахрушева, О. Б. Юмашев, А. М. Чайкун, Труды ВИАМ, **114**, 8, 77-87 (2022).
2. А. Р. Ахмедгараева, А. А. Султанова, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин, Клеи. Герметики. Технологии, **2**, 2-6 (2022).
3. А. Р. Ахмедгараева, Р. Ю. Галимзянова, В. Г. Хозин, Ю. Н. Хакимуллин, Вестник технологического университета, **25**, 12, 41-45 (2022).
4. К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, Вестник Казанского технологического университета, **15**, 9, 83-85 (2012).
5. К. Н. Слободкина, Х. С. Абзальдинов, К. Б. Вернигоров, В. И. Машуков, А. С. Зиганшина, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов, Клеи. Герметики. Технологии, **8**, 16-21 (2025).
6. К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов, Вестник технологического университета, **27**, 9, 34-40 (2024).
7. N.A. Lundquist et al., Chemistry – A European Journal, **26**, 10035-10044 (2020).
8. Y. Zhang, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, Polymer Chemistry, 1-26 (2013).
9. H. Gao et al., Polymer, **212**, 1-11 (2021).
10. Q. Zhang et al. // Elsevier Inc., **4**, 1352-1364 (2021).
11. S. Wang, M. W. Urban, Nature Reviews Materials, **5**, 562-583 (2020).
12. C. I. Idumah, Polymers and Polymer Composites, **4**, 29, 246-258 (2021).
13. A. K. Padhan, D. Mandal, Elsevier, 17-73 (2020).
14. K. Roy, S. Ch. Debnath, A. Ponqwisuthiruchte, P. Potiyarai, ACS OMEGA, **6**, 9975-9981 (2021).
15. К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, Клеи. Герметики. Технологии, **5**, 12-14 (2015).
16. К. Н. Слободкина, Л. Ф. Мустафин, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, Вестник технологического университета, **8**, 89-90 (2015).
17. К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, К. Б. Вернигоров, Р. М. Гарипов, В. И. Машуков, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов, Вестник технологического университета, **27**, 12, 34-38 (2024).
18. К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов, Клеи. Герметики. Технологии, **1**, 8-12. (2025).

References

1. Ya. A. Vakhrusheva, O. B. Yumashev, A.M. Chaikun, Proceedings of VIAM, **114**, 8, 77-87 (2022).

2. A. R. Akhmedgorayeva, A.A. Sultanova, R.Y. Galimzyanova, Yu.N. Khakimullin, *Glues. Sealants. Technology*, 2, 2-6 (2022).
3. A. R. Akhmedgorayeva, R. Y. Galimzyanova, V. G. Khozin, Yu. N. Khakimullin, *Herald of Technological University*, 25, 12, 41-45 (2022).
4. K. N. Slobodkina, T. V. Makarov, S. I. Wolfson, *Herald of Kazan Technological University*, 15, 9, 83-85 (2012).
5. K. N. Slobodkina, H. S. Abzalidinov, K. B. Vernigorov, V. I. Mashukov, A. S. Ziganshina, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov, *Glui. Sealants. Technology*, 8, 16-21 (2025).
6. K. N. Slobodkina, K. B. Vernigorov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, 27, 9, 34-40 (2024).
7. N.A. Lundquist et al., *Chemistry – A European Journal*, 26, 10035-10044 (2020).
8. Y. Zhang, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *Polymer Chemistry*, 1-26 (2013).
9. H. Gao et al., *Polymer*, 212, 1-11 (2021).
10. Q. Zhang et al. // Elsevier Inc., 4, 1352-1364 (2021).
11. S. Wang, M. W. Urban, *Nature Reviews Materials*, 5, 562-583 (2020).
12. C. I. Idumah, *Polymers and Polymer Composites*, 4, 29, 246-258 (2021).
13. A. K. Padhan, D. Mandal, Elsevier, 17-73 (2020).
14. K. Roy, S. Ch. Debnath, A. Ponqwisuthiruchte, P. Potiyarai, *ACS OMEGA*, 6, 9975-9981 (2021).
15. K. N. Slobodkina, T. V. Makarov, S. I. Wolfson, *Glues. Sealants. Technology*, 5, 12-14 (2015).
16. K. N. Slobodkina, L. F. Mustafin, T. V. Makarov, S. I. Wolfson, *Herald of Technological University*, 8, 89-90 (2015).
17. K. N. Slobodkina, T. V. Makarov, S. I. Wolfson, K. B. Vernigorov, R. M. Garipov, V. I. Mashukov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, 27, 12, 34-38 (2024).
18. K. N. Slobodkina, K. B. Vernigorov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov, *Glues. Sealants. Technologies*, 1, 8-12. (2025).

© **К. Н. Слoбoдкiнa** – асс. каф. Технологии пластических масс (ТПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, SlobodkinaKN@corp.knrtu.ru; **Л. М. Амiрoвa** – д-р хим. наук, проф. каф. Производства летательных аппаратов, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Казань, Россия, amirovaliliyam@mail.ru; **К. Б. Вернигoрoв** – канд. хим. наук, генеральный директор ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия, VernigorovKB@sibur.ru; **В. И. Машукoв** – канд. хим. наук, директор, прикладные разработки, «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия, mashukovvi@sibur.ru; **С. И. Вoльфсoн** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. Химии и технологии переработки эластомеров (ХТПЭ), КНИТУ, VolfsonSI@corp.knrtu.ru; **Ю. М. Казакoв** – д-р техн. наук, проф. каф. ХТПЭ, КНИТУ, Kazakov@kstu.ru; **О. В. Стoянoв** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ТПМ, КНИТУ, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

© **K. N. Slobodkina** – Assistant of the Department of Plastics Technology (PT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, SlobodkinaKN@corp.knrtu.ru; **L. M. Amirova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Aircraft Production, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Kazan, Russia, amirovaliliyam@mail.ru; **K. B. Vernigorov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, General Director of Sibur PoliLab LLC, Moscow, Russia, VernigorovKB@sibur.ru; **V. I. Mashukov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Director of Applied Developments, of Sibur PoliLab LLC, Moscow, Russia, mashukovvi@sibur.ru; **S. I. Wolfson** - Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor the Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers (CPTe), KNRTU, VolfsonSI@corp.knrtu.ru; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor the CPTe department of KNRTU, Kazakov@kstu.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the PT department of KNRTU, StoyanovOV@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 28.01.26

Дата принятия рукописи в печать – 08.02.26