

К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, В. И. Машуков,  
Х. С. Абзальдинов, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов

## АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ТИОКОЛА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Ключевые слова:* бутадиен-нитрильный каучук, тиоколовый каучук, адгезионные характеристики, физико-механические свойства, модифицирующая добавка.

*Исследованы эластомерные композиции на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, модифицированные углеродными нанотрубками. Концентрационная зависимость адгезионной прочности от состава композиции (соотношения бутадиен-нитрильного каучука и тиокола) в присутствии углеродных нанотрубок и без них имеет экстремальный характер. Показано, что наилучшими адгезионными свойствами обладают композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащие 20 масс. ч. тиокола, дальнейшее увеличение содержания тиокола в композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука ведет к снижению адгезионной прочности. Для композиций, модифицированных нанотрубками, наблюдаются повышенные значения адгезионной прочности по сравнению с исходными материалами. Этот факт, безусловно, положителен с точки зрения обеспечения эксплуатационных свойств предлагаемых материалов. Показано, что введение углеродных нанотрубок в количестве 0,1% масс, приводит к повышению условного модуля при 100% удлинении, разрушающего напряжения при растяжении. При этом относительное удлинение при разрыве несколько снижается. В целом наблюдается согласие величин прочности адгезионного соединения и работы разрушения исследуемых материалов, за исключением контрольного образца бутадиен-нитрильного каучука без добавок, так как он является жестким материалом и не обладает, в отличие от других композиций, свойствами адгезивов, чувствительных к давлению. В целом закономерности изменения адгезионных характеристик исследуемых материалов соответствуют таковым для герметиков, чувствительных к давлению.*

**K. N. Slobodkina, K. B. Vernigorov, V. I. Mashukov,  
Kh. S. Abzaldinov, Yu. M. Kazakov, O. V. Stoyanov**

## ADHESION PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON NITRILE-BUTADIENE RUBBER AND THIOKOL MIXTURES IN THE PRESENCE OF CARBON NANOTUBES

*Keywords:* nitrile butadiene rubber, thiokol rubber, adhesion characteristics, physical and mechanical properties, modifying additive.

*The elastomer compositions based on a mixture of nitrile butadiene rubber and thiokol modified with carbon nanotubes were studied. The concentration dependence of the adhesion strength on the composition of the compound (the ratio of nitrile butadiene rubber and thiokol) in the presence of carbon nanotubes and without them has an extreme character. It is shown that the best adhesive properties are possessed by compositions based on nitrile butadiene rubber containing 20 wt. p. of thiokol, a further increase in the thiokol content in the composition based on butadiene-nitrile rubber leads to a decrease in the adhesive strength. For compositions modified with nanotubes, increased values of adhesive strength are observed compared to the original materials. This fact is certainly positive from the point of view of ensuring the operational properties of the proposed materials. It is shown that the introduction of carbon nanotubes in an amount of 0.1% by weight leads to a significant increase in the conditional modulus at 100 % elongation, the breaking stress at tension. At the same time, the relative elongation at break is slightly reduced. In general, there is an agreement between the values of the strength of the adhesive bond and the work of destruction of the materials under study, with the exception of the control sample of butadiene-nitrile rubber without additives, since it is a rigid material and does not have, unlike other compositions, the properties of pressure-sensitive adhesives. In general, the patterns of change in the adhesive characteristics of the materials under study correspond to those for pressure-sensitive sealants.*

### Введение

Возрастающая потребность отечественной промышленности в эластомерных композициях с улучшенными свойствами создает предпосылки для разработки и усовершенствования материалов и изделий на их основе. Особенно актуальной задачей является создание и исследование масло- и бензостойких композиций, а также уплотнителей и герметиков, работающих в постоянном контакте с агрессивными средами [1-4].

Как известно, широкое распространение в качестве сырья для вышеупомянутых материалов получили эластомеры с полярными функциональными группами, в частности хлоропреновые каучуки [5].

Однако в настоящий момент данные полимеры находятся в категории дорогостоящих импортных материалов. Альтернативой полихлоропрену в клеях можно считать бутадиен-нитрильный каучук (БНК). Материал обладает хорошей адгезией к субстратам полярной природы, эластичностью и достаточно высокой термостойкостью. Кроме того, БНК является перспективным и с экономической точки зрения, так как в мире наблюдается тенденция к сближению цен БНК и каучуков общего назначения [5]. Недостатками БНК являются повышенная жесткость [6] и как следствие затруднения при получении герметизирующих изделий. Невысокая по сравнению с полихлоропреном когезионная прочность бутадиен-нитриль-

ного каучука негативно сказывается не только на деформационно-прочностных свойствах, но и на адгезионной прочности изделий на его основе. Одним из перспективных способов решения данных проблем может стать модификация бутадиен-нитрильного каучука жидкими полисульфидными олигомерами и углеродными нанотрубками. В результате можно ожидать эластифицирующего влияния тиокола, что позволит повысить липкость и снизить энергетические затраты при переработке. Также в ряде работ показано увеличение физико-механических показателей эластомерных композиций на основе БНК при введении в их рецептуру нанонаполнителей, в частности нановолокон и нанотрубок [7, 8]

Таким образом, настоящее исследование представляется актуальным, так как открывает возможность для разработки эластомерного материала герметизирующего назначения на основе отечественного сырья с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Исходя из вышеизложенного целью работы являлось исследование адгезионных свойств и оптимизация состава композиций на основе БНК, тиокола и углеродных нанотрубок.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны:

- бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-40 АМН (ТУ 38.30313-2006) производства АО «Красноярский завод синтетического каучука» и базовая резиновая смесь на его основе, содержащая 45 м.ч. технического углерода марки П-234, 5 м.ч оксида цинка и 1,5 м.ч стеариновой кислоты на 100 м.ч каучука;
- жидкий полисульфидный олигомер марки НВБ-2 (ТУ 38.50309-93) производства АО «Казанский завод синтетического каучука»;
- углеродные нанотрубки марки TUBALL с содержанием одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) не менее 75 % производства OCSiAl Corp (ТУ 2166-201-91735575-2014);
- пара-хинондиоксид (*n*-ХДО) (ТУ 6-02-945) в сочетании с диоксидом марганца (ТУ 6-09-01-775-90) в качестве вулканизирующих агентов (также использованы дифенилгуанидин (ТУ 2491-001-43220031-2006) совместно с тиурамом Д (ГОСТ 740-76) в качестве активаторов вулканизации [9, 10]);

На первом этапе получали резиновые смеси на смесителе-пластикордере «Brabender» (Германия) при температуре 100 °С, времени смешения 12 мин и скорости вращения роторов смесителя 60 об/мин. Углеродные нанотрубки в количестве 0,1 м. ч. вводили в тиокол на диссольвере со скоростью вращения роторов 300 об/мин и времени смешения 5 мин.

На второй стадии полученную резиновую смесь смешивали с пастой (100 м. ч. тиокола и 30 м. ч. технического углерода) на холодных вальцах с последующим добавлением вулканизирующей системы. Вулканизация проводилась в гидравлическом прессе при температуре 150 °С, время вулканизации составляло 30 минут.

Адгезионную прочность вулканизатов, имеющих герметизирующее назначение, к стали марки Ст. 3 определяли методом нормального отрыва (ГОСТ

209-75). Относительную работу разрушения адгезионных соединений определяли расчетно-графическим методом по зависимостям адгезионной прочности композиций от содержания тиокола.

Упруго-прочностные свойства при растяжении определяли по ГОСТ Р 54553-2019.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 – 2 показаны адгезионные характеристики композиций БНК-тиокол и БНК-тиокол-углеродные нанотрубки.

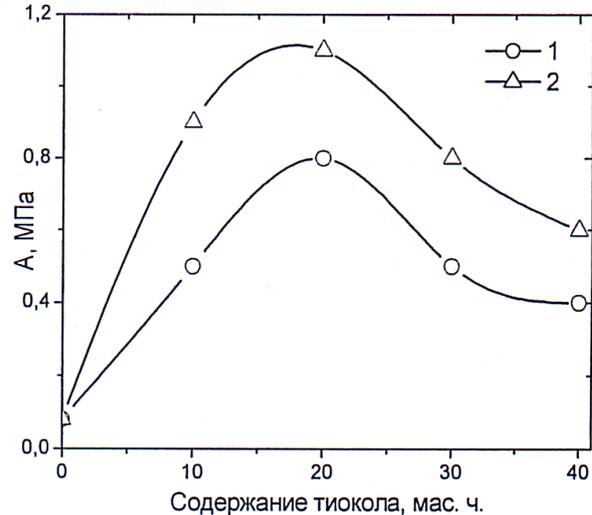


Рис. 1 - Зависимости адгезионной прочности композиций БНК к стали от содержания тиокола (1 – композиция на основе БНК и тиокола, 2 – композиция на основе БНК, тиокола и углеродных нанотрубок; содержание углеродных нанотрубок в композиции – 0,1 % массе)

Fig. 1 – Dependence of adhesion strength of NBR compositions to steel on thiokol content (1 - composition based on NBR and thiokol, 2 - composition based on NBR, thiokol and carbon nanotubes; content of carbon nanotubes in the composition - 0.1 wt%)

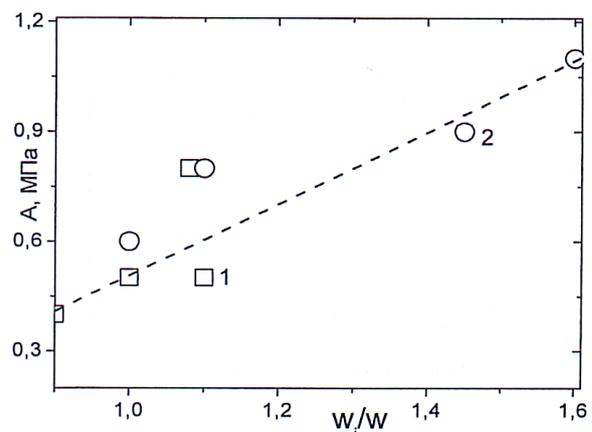


Рис. 2 – Зависимость адгезионной прочности композиций на основе БНК и тиокола (1) и БНК, тиокола, углеродных нанотрубок (2) от относительной работы разрушения  $W_i/W$  по данным рис. 1

Fig. 2 – Dependence of adhesive strength of compositions based on NBR and thiokol (1) and NBR, thiokol, carbon nanotubes(2) on relative work of fracture  $W_i/W$  according to Fig. 1

На зависимости адгезионной прочности композиций БНК-тиокол и БНК-тиокол-углеродные нанотрубки к стали от содержания тиокола (рис. 1) зафиксированы экстремальные зависимости на обеих кривых. При этом адгезия композиций в целом линейно коррелирует с относительной работой разрушения адгезионных соединений (рис. 2), то есть наблюдается согласие величин прочности адгезионного соединения и работы разрушения. Исключение составляют ранее исследованные контрольные образцы бутадиен-нитрильного каучука без добавок, так как он является жестким материалом и не обладает, в отличие от других композиций, свойствами адгезивов, чувствительных к давлению [11]. Максимальные значения прочности при отрыве наблюдались при 20 м. ч. концентрации полисульфидного олигомера в композиции, что хорошо сочетается с данными, полученными авторами ранее [11]. Дальнейшее увеличение содержания тиокола свыше 20 м. ч. приводило к постепенному снижению адгезионной прочности. Обращает на себя внимание тот факт, что введение в композицию углеродных нанотрубок способствовало росту прочности при отрыве во всем концентрационном диапазоне содержания тиокола, что, безусловно, окажет положительное влияние на эксплуатационные свойства предлагаемых материалов. Кроме того, следует отметить, что увеличение адгезионной прочности композиции, модифицированной нанотрубками, вероятнее всего обусловлено ростом ее когезионной прочности. Предположение подтверждается данными по исследованию упруго-прочностных свойств резин на основе каучуков БНК и их смесей с тиоколом и углеродными нанотрубками, наполненных техническим углеродом (таблица 1).

**Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства наполненных техническим углеродом резин на основе каучуков БНК и их смесей с тиоколом и углеродными нанотрубками**

**Table 1 – Elastic and strength properties of carbon-filled rubbers based on NBR rubbers and their mixtures with thiokol and carbon nanotubes**

Показатели	Композиции с различным соотношением БНК/тиокол (м. ч.) и содержанием углеродных нанотрубок (% масс)		
	70/30 0/0,08/0,1	80/20 0/0,08/0,1	90/10 0/0,08/0,1
$\epsilon_{отн}, \%$	340/170/180	300/180/190	330/200/200
$\sigma_{100\%}, \text{МПа}$	3,6/8,9/10	4/9,8/11	4,1/11/12
$\sigma_{разр}, \text{МПа}$	13,3/17/17	14,4/18/18	15/17/18
Показатели БНК: $\epsilon_{отн} - 180\%$ , $\sigma_{100\%} - 5,8 \text{ Мпа}$ , $\sigma_{разр} - 16 \text{ Мпа}$ [16]			

Из значений показателей упруго-прочностных свойств (таблица 1) следует, что введение углеродных нанотрубок в количестве 0,1 % масс, приводит к повышению условного модуля при 100 % удлинении и разрушающего напряжения при растяжении. При

этом относительное удлинение при разрыве снижается незначительно.

Таким образом, модификация углеродными нанотрубками композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола приводит к росту прочностных свойств при сохранении практически на прежнем уровне деформационных показателей и, как следствие, эластичности материала.

При этом заметно возрастает адгезионная прочность композиции к различным субстратам, независимо от их природы и способа оценки адгезионной прочности [11-13].

Полученный результат свидетельствует о том, что адгезионная связь для данных композиций формируется по механизму, характерному для эластомерных адгезивов (герметиков), «чувствительных к давлению» [11, 14, 15], которые могут быть как сшитыми, частично сшитыми, так и несшитыми, их «клейкость» определяется в значительной степени реологическими факторами [16-20].

### Заключение

Показано, что наилучшими адгезионными свойствами обладают композиции на основе БНК, тиокола и углеродных нанотрубок, содержащие 20 масс. ч. тиокола.

Для композиций, модифицированных нанотрубками, наблюдаются повышенные значения адгезионной прочности по сравнению с исходными материалами. Этот факт, безусловно, положителен с точки зрения обеспечения эксплуатационных свойств предлагаемых материалов.

Показано, что введение углеродных нанотрубок в количестве 0,1 % масс, приводит к повышению условного модуля при 100 % удлинении, разрушающего напряжения при растяжении. При этом относительное удлинение при разрыве несколько снижается.

В целом закономерности изменения адгезионных характеристик исследуемых материалов соответствуют таковым для герметиков, чувствительных к давлению.

### Литература

1. О. А. Панфилова, И. И. Мухаметханов, И. И. Назипов, И. В. Рудницкий, С. И. Вольфсон, А. В. Касперович, *IV Международный научно-технический форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтегазохимия-2023»: Материалы* (Республика Беларусь, Минск, 1-3 ноября 2023) Минск: БГТУ, 2023. С. 92-94.
2. Л. Л. Краснов, О. А. Елисеев, З. В. Кирина, М. А. Венедиктова, В. А. Роговицкий, *Труды ВИАМ*, **52**, 4 70-80 (2017).
3. Р. Ю. Галимзянова, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, *Вестник Казанского технологического университета*, **6**, 168-172 (2009).
4. Я. А. Вахрушева, О. Б. Юмашев, А. М. Чайкун, *Труды ВИАМ*, **114**, 8, 77-87 (2022).
5. С. В. Котова, Л. Р. Люсова, А. А. Попов, Н. М. Ливанова, С. Г. Карпова, *Каучук и резина*, **4**, 29-32 (2009).
6. А. М. Чайкун, Е. В. Елифанов, И. С. Наумов, *Новости материаловедения. Наука и техника*, **30**, 3-4, 50-60 (2018).

7. X. Zhang, Y. Chen, Q. Yin, J. Wu, W. Song, A. Mohamed, H. Jia, F. Yang, X. Rui, *Materials Chemistry and Physics*, **238**, 2019, Article 121926.
8. L. Valentini, S. Bittolo Bon, M. Hernandez, M.A. Lopez-Manchado, N.M. Pugno, *Composites Science and Technology*, **166**, 109-114 (2018).
9. К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, Р. Ф. Сираева, С. И. Вольфсон, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 114-119 (2011).
10. К. Н. Слободкина, Л. Ф. Мустафин, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон, *Вестник Казанского технологического университета*, **8**, 89-90 (2015).
11. К. Н. Слободкина, К. Б. Вернигоров, Ю. М. Казаков, О. В. Стоянов, *Вестник Технологического университета*, **27**, 9, 34-40 (2024).
12. С. Н. Русанова, С. Ю. Софьина, А. Р. Хузаханов, М. В. Колпакова, О. В. Стоянов, *Клеи. Герметики. Технологии*, **3**, 2-7, 2022.
13. С. Н. Русанова, С. Ю. Софьина, А. Р. Хузаханов, И. А. Старостина, О. В. Стоянов, *Клеи. Герметики. Технологии*, **2**, 2-7 (2021).
14. С. О. Ильин, А. В. Костюк, В. Я. Игнатенко, *Журнал прикладной химии*, **91**, 12, 1717-1728 (2018).
15. К. А. Бовальдинова, Н. Е. Шерстнева, М. М. Фельдштейн, *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, **61**, 4, 289-302 (2019).
16. Х. С. Абзальдинов, Х. М. Ярошевская, М. В. Колпакова, О. В. Стоянов, *Вестник технологического университета*, **22**, 7, 27-33 (2019).
17. А. Р. Ахмедгораева, А. А. Султанов, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин, *Клеи. Герметики. Технологии*, **2**, 2-6, (2022).
18. М. С. Лисаневич, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин, *Клеи. Герметики. Технологии*, **1**, 14-17 (2020)
19. А. Р. Ахмедгораева, А. А. Стыценок, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин, *Клеи. Герметики. Технологии*, **11**, 14-18 (2020).
20. Р. Ю. Галимзянова, М. С. Лисаневич, Ю. Н. Хакимуллин, *Клеи. Герметики. Технологии*, **8**, 7-11 (2020).
3. R. Y. Galimzyanova, T. V. Makarov, S. I. Wolfson, *Herald of Kazan Technological University*, **6**, 168-172 (2009).
4. Я. А. Vakhrusheva, O. B. Yumashev, A. M. Chaikun, *Trudy VIAM*, **114**, 8, 77-87 (2022).
5. C. V. Kotova, L. R. Lyusova, A. A. Popov, N. M. Livanova, S. G. Karpova, *Rubber and Rubber*, **4**, 29-32 (2009).
6. A. M. Chaikun, E. V. Elifanov, I. S. Naumov, *Novosti materialovedeniya. Science and Technology*, **30**, 3-4, 50-60 (2018).
7. X. Zhang, Y. Chen, Q. Yin, J. Wu, W. Song, A. Mohamed, H. Jia, F. Yang, X. Rui, *Materials Chemistry and Physics*, **238**, 2019, Article 121926.
8. L. Valentini, S. Bittolo Bon, M. Hernandez, M.A. Lopez-Manchado, N.M. Pugno, *Composites Science and Technology*, **166**, 109-114 (2018).
9. K. N. Slobodkina, T. V. Makarov, R. F. Siraeva, S. I. Wolfson, *Herald of Kazan Technological University*, **14**, 114-119 (2011).
10. K. N. Slobodkina, L. F. Mustafin, T. V. Makarov, S. I. Wolfson, *Herald of Technological University*, **8**, 89-90 (2015).
11. K. N. Slobodkina, K. B. Vernigоров, Y. M. Kazakov, O. V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **27**, 9, 34-40 (2024).
12. S. N. Rusanova, S. Y. Sofyina, A. R. Khuzakhanov, M. V. Kolpakova, O. V. Stoyanov, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **3**, 2-7, 2022.
13. S. N. Rusanova, S. Y. Sofyina, A. R. Khuzakhanov, I. A. Starostina, O. V. Stoyanov, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **2**, 2-7 (2021).
14. S. O. Ilyin, A. V. Kostyuk, V. Y. Ignatenko, *Journal of Applied Chemistry*, **91**, 12, 1717-1728 (2018).
15. K. A. Bovaldinova, N. E. Sherstneva, M. M. Feldstein, *High molecular weight compounds. Series B*, **61**, 4, 289-302 (2019).
16. H. S. Abzalidinov, H. M. Yaroshevskaya, M. V. Kolpakova, O. V. Stoyanov, *Herald of Technological University*, **22**, 7, 27-33 (2019).
17. A. R. Akhmedgoraeva, A. A. Sultanov, R. Y. Galimzyanova, Y. N. Hakimullin, *Adhesives, Hermetics. Technologies*, **2**, 2-6, (2022).
18. M. S. Lisanevich, R. Y. Galimzyanova, Y. N. Hakimullin, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **1**, 14-17 (2020)
19. A. R. Akhmedgoraeva, A. A. Stytsenkov, R. Y. Galimzyanova, Y. N. Khakimullin, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **11**, 14-18 (2020).
20. R. Y. Galimzyanova, M. S. Lisanevich, Y. N. Hakimullin, *Adhesives. Sealants. Technologies*, **8**, 7-11 (2020).

## References

1. O. A. Panfilova, I. I. Mukhametkhanov, I. I. Nazipov, I. V. Rudnitsky, S. I. Wolfson, A. V. Kasperovich, *IV International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing "Neftegazokhimiya-2023": Proceedings* (Republic of Belarus, Minsk, November 1-3, 2023) Minsk: BGTU, 2023. P. 92-94.
2. L. L. Krasnov, O. A. Eliseev, Z. V. Kirina, M. A. Venediktova, V. A. Rogovitsky, *Proceedings of VIAM*, **52**, 4 70-80 (2017).

© **К. Н. Слободкина** – инженер каф. Технологии пластических масс (ТПМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, slobodkina87@mail.ru; **К. Б. Вернигоров** – канд. хим. наук, Генеральный директор ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия, VernigоровKB@sibur.ru; **В. И. Машуков** – канд. хим. наук, директор по прикладным разработкам ООО «Сибур ПолиЛаб», Москва, Россия; **Х. С. Абзальдинов** – канд. хим. наук, доцент каф. ТПМ, КНИТУ, abzalidinov@mail.ru, **Ю. М. Казаков** – д-р техн. наук, доцент, ректор КНИТУ, проф. каф. Химии и технологии переработки эластомеров, Kazakov@kstu.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., директор Института полимеров, зав. каф. ТПМ, КНИТУ.

© **K. N. Slobodkina** – Engineer of the Department of Plastics Technology (PT), Kazan National research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, slobodkina87@mail.ru; **K. B. Vernigоров** – PhD (Chemical Sci.), General Director of Sibur PolyLab LLC, Moscow, Russia, VernigоровKB@sibur.ru; **V. I. Mashukov** – PhD (Chemical Sci.), Director of Application Development of Sibur PolyLab LLC, Moscow, Russia; **Kh. S. Abzalidinov** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the PT department, KNRTU; **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Rector, Professor of the Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, KNRTU, Kazakov@kstu.ru; **O. V. Stoyanov** - Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Director of Institute of Polymers, Head of the PT department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 02.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 10.04.25.