

**А. А. Куликов, А. Д. Хусанов, С. И. Вольфсон,  
Ю. М. Казаков**

## **РАЗРАБОТКА АГРЕССИВНО-СТОЙКОЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ И АБС-ПЛАСТИКА**

*Ключевые слова: термоэластопласт, АБС-пластик, алкилфенолформальдегидная смола, термопластичные вулканизаты, упруго-прочностные свойства, термостарение.*

*Термоэластопласты (ТЭП) представляют собой уникальный класс полимерных композитных материалов, вызвавший значительный интерес в полимерной промышленности благодаря сочетанию свойств термопластов и эластомеров. Эластомерный компонент обеспечивает высокую гибкость макромолекул и возможность существенных деформаций, тогда как термопластичная фаза отвечает за механическую прочность и жёсткость материала при пониженных температурах, а также за пластичность при нагревании. Принципиальным отличием ТЭП от традиционных эластомеров является отсутствие химических сшивок, что даёт возможность их переработки всеми распространёнными методами, применяемыми в технологии пластмасс. Изменение химической структуры компонентов ТЭП позволяет добиваться широкой вариативности эксплуатационных свойств материалов на их основе. Внедрение метода динамической вулканизации - процесса, при котором одновременно формируется трёхмерная пространственная сетка эластомера и происходит его смешение с термопластом, - открыло путь к созданию термопластичных вулканизатов (ТПВ) или термопластичных резин (ТПР), обладающих уникальным сочетанием свойств. В рамках данной работы была разработана рецептура ТПР на основе БНКС-40 и АБС-пластика, обладающая высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред (масел, бензина и др.). Предполагалось, что одновременно введённые два типа смол будут демонстрировать синергетический эффект, что отразится на повышении упруго-прочностных характеристик полученного материала. Проведённые физико-механические испытания и тестирование на термостойкость показали, что прочность при разрыве у образца ТПР с массовым соотношением эластомер-пластик 75:25 достигает 15 МПа при повышенных температурах. Разработанный материал также прошёл испытания на устойчивость к набуханию в средах растворителей: степень набухания в маслах не превышала 2 %, а в бензине находилась в пределах 10 %.*

**A. A. Kulikov, A. D. Khusainov, S. I. Volfson,  
Yu. M. Kazakov**

## **DEVELOPMENT OF AGGRESSIVE-RESISTANT THERMOPLASTIC RUBBER BASED ON POLAR RUBBERS AND ABS-PLASTICS**

*Keywords: thermoplastic elastomers, ABS-plastic, alkyl-phenol-formaldehyde resin, thermoplastic vulcanizate, stress-strain behavior, thermal aging.*

*Thermoplastic elastomers (TPE) are a unique class of polymer composite materials that have garnered considerable interest in the polymer industry due to the combination of thermoplastic and elastomer properties. The elastomeric component provides high flexibility of macromolecules and the possibility of significant deformations, while the thermoplastic phase is responsible for mechanical strength and rigidity at low temperatures as well as plasticity upon heating. A fundamental difference between TPEs and traditional elastomers is the absence of chemical cross-linking, which enables to process by all common methods applied in plastics technology. Changing the chemical structure of TPE components makes it possible to achieve wide variability in the properties of materials based on them. Dynamic vulcanization is the process of simultaneous formation of a three-dimensional spatial network of elastomer and mixing with plastic. This method has discovered the path to the obtaining of thermoplastic vulcanizates (TPV) or thermoplastic rubbers (TPR) with a unique combination of properties. As a part of this work, a TPR formulation highly resistant to aggressive media based on NBR-40 and ABS-plastic was developed. It was assumed that two types of resins introduced simultaneously would demonstrate a synergistic effect, which would affect the increase in the elastic and strength characteristics of the obtaining material. The carried out physical and thermal stability tests showed that the tensile strength of a TPR with an elastomer-plastic mass ratio of 75:25 reaches 15 MPa at elevated temperatures. The developed material also passed tests for resistance to swelling in solvent environments: the degree of swelling in oils did not exceed 2%, and in gasoline it was within 10%.*

### **Введение**

Современный рынок полимерных материалов отличается широтой ассортимента, охватывающего продукции как для промышленного использования, так и для бытовых нужд. Особое место среди них занимают термоэластопласты (ТЭП) - это высокомолекулярные композиционные материалы, сочетающие в себе преимущества эластомеров и термопластов [1-4]. За способность к значительным деформациям отвечает эластомерная составляющая, в то время как термопла-

стичный компонент обеспечивает жёсткость и прочность при низких температурах и пластичность материала при его нагревании [5,6].

Ключевым отличием ТЭП является их пригодность для повторной переработки, что позволяет использовать как технологии, характерные для переработки эластомеров, так и методы, применяемые для термопластов (например, экструзия, литьё под давлением и др.) [7-9]. При этом материал сохраняет эксплуатационные характеристики, что способствует более рациональному расходованию

сырья. Наиболее эффективным способом получения ТЭП-композиций с включёнными в полиолефиновую матрицу вулканизированными частицами эластомера признана динамическая вулканизация, результатом которой является динамический термоэластопласт (ДТЭП) или термопластичная резина (ТПР) [3].

В процессе динамической вулканизации происходит синхронное смешивание расплавленного термопласта с эластомером и его вулканизация, что приводит к формированию тонко-диспергированной структуры эластомерной фазы в термопластичной матрице. Такой подход обеспечивает улучшение ряда характеристик конечного композита: снижение остаточного удлинения, повышение упругости и прочностных свойств, увеличение химической устойчивости к воздействию агрессивных веществ, улучшение поведения материала при повышенных температурах, а также повышение стабильности фазовой структуры при плавлении [7].

Следует отметить, что на совокупность эксплуатационных характеристик полученного полимерного композита существенное влияние оказывает природа используемого каучука. Так, термопластичные вулканизаты, изготовленные на основе характерных сочетаний эластомера и термопласта, в частности системы СКЭПТ – ПП (коммерческая марка «Сантопрен»), проявляют высокую устойчивость к озону, атмосферным воздействиям, повышенным температурам, а также перегретому пару. Однако их стойкость к воздействию нефтепродуктов остается неудовлетворительной [10, 11]. Аналогично, динамический термоэластопласт «Телкар», созданный на основе натурального каучука и полипропилена (НК–ПП), также не применяется для изготовления изделий, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах, ввиду крайне низкой стойкости к данным условиям.

В связи с изложенным, в рамках данной работы для получения термопластичной резины, обладающей повышенной устойчивостью к агрессивным средам, в качестве полимерной матрицы был выбран полярный бутадиен-нитрильный каучук в смеси с АБС-пластиком. Применение АБС-пластика обосновано наличием в его структуре акрилонитрила, что способствует высокой степени совместимости с полярными группами бутадиен-нитрильного каучука [9, 12–16].

### Экспериментальная часть

Основным объектом для исследований выступает ТПР, представленный двумя фазами. Эластомерная фаза – БНКС-40. Термопластичной фазой является АБС-пластик, марки 0646.

Процесс получения ДТЭП состоит из двух этапов. На первом этапе получали резиновые смеси на роторном смесителе фирмы Plasticorder LAB STATION W350E при температуре 70 °С и скорости вращения роторов 60 об/мин. Второй этап – это процесс динамической вулканизации, который происходит во время смешения резиновой смеси с термопластом. Начальная температура смешения 170 °С, скорость вращения 90 оборотов в минуту. Полученные образцы подвергались обработке с помощью червячной машины модели 19/25 фирмы Brabender с помощью щелевой головки.

Экструзию производилась в температурном интервале от 180 до 220 С.

Исследовалось влияние двух вулканизирующих агентов – октофор-ОН (дисульфидалкилфенолформальдегидная смола и SP-1045 (алкилфенолформальдегидная) смола, производства АО «Химзавод „Бальзам“». Оба агента являются составной частью смоляной вулканизирующей системы на основе алкилфенолформальдегидных смол (АФФС). За исключением того, что октофор-ОН содержит в структуре концевые группы молекул серы, а значит и относится к серно-смоляным системам. Предполагалось, что наличие серных связей будет способствовать вулканизации резины и повышению прочностных свойств полученного композита.

Подобная структура вулканизирующего агента представляет особенный интерес при сравнении упруго-прочностных характеристик с композициями, полученными с помощью классической вулканизирующей системы с АФФС. Для сравнения были изготовлены ТПР в различном соотношении (70/30 и 75/25) эластомер и термопласт соответственно.

В процессе работы проведен комплексный набор испытаний по определению физико-механических показателей полученного композита по ГОСТу 270-75 [6].

Полученные образцы были подвержены выдержке согласно ГОСТ 9.030-74 и Р ИСО 1817-2009 в термошкафу при температурах 70 и 120 °С в таких средах, как: моторное и гидравлическое масло, бензин с октановым числом АИ- 92, СЖР-1 до достижения равновесного состояния.

### Результаты и их обсуждение

Был проведён анализ влияния комбинации вулканизирующих агентов SP-1045 и Октофор-ОН, применяемых в соотношении 50/50 при общей концентрации от 1 до 4 мас. ч., на свойства термопластичной резины (ТПР) при содержании эластомера и термопласта 75/25 и 70/30 соответственно, обладающие наилучшими свойствами, наиболее приближенными к характеристикам традиционных резин. Исследование дополнялось испытанием на термическое старение, которое осуществлялось с помощью выдержки образцов в сушильном шкафу при различных температурах - 70 и 120 °С. Результаты физико-механических испытаний ТПР на основе БНКС-40 с совмещенной комбинированной вулканизирующей системой представлены в таблицах 1 и 2.

Учитывая, что в процессе эксплуатации в машиностроении ТПР подвергается не только воздействию внешних факторов, но и эксплуатируются в условиях повышенных температур, дальнейшие исследования были сосредоточены на изучении комплекса упруго-прочностных характеристик. Анализ полученных данных (таблица 1) свидетельствует о том, что увеличение содержания вулканизирующей группы способствует росту прочностных характеристик исследуемых термопластичных резин

(ТПР). Так, при возрастании содержания вулканизирующих агентов с 1 до 4 мас.ч. условная прочность при разрыве увеличивается с 7,34 до 11,46 МПа.

Образцы ТПР выдерживали при температурах 70 и 120 °С в течение 72 часов (табл.1). Результаты испытаний показали, что после термообработки при указанных температурах прочностные показатели увеличиваются на 10–50 %, что свидетельствует об эффективном формировании дополнительной структуры пространственной сетки в результате усиливающейся поперечной сшивки. Показатели относительного удлинения после температурного воздействия снижаются ориентировочно на 50 %. Однако данное снижение не критично при производстве формовых изделий.

Аналогичные испытания производили с ТПР, где в композиции соотношение каучук/пластик 75/25 (табл. 2). Данные образцы при комнатной температуре характеризуются более выраженными эластическими свойствами. Однако показатели физико-механических характеристик для этих ТПР уступают аналогичным показателям композиций с соотношением каучука к термопласту 70/30 (табл.1). Показатели прочности при разрыве вышеупомянутой композиции несколько ниже, так как содержание твердой фазы термопласта меньше. Но показатели относительного удлинения данных образцов выше на 30 % после выдержки в термокафу при 120 С.

**Таблица 1 – Влияние комбинированного содержания смолы октофора-ОН и SP-1045 на физико-механические показатели ТПР 70/30 на основе БНКС-40**

**Table 1 – Effect of the combined content of octophor-ОН resin and SP-1045 on the physical and mechanical properties of TPR 70/30 based on BNKS-40**

Показатели	Содержание вулканизирующего агента			
	1 мас.ч.	2 мас.ч.	3 мас.ч.	4 мас.ч.
	(При комнатной температуре)			
Условная прочность при разрыве, МПа	7,34	8,52	8,76	11,46
Относительное удлинение при разрыве, %	355	440	475	496
	(После термостарения 70 °С)			
Условная прочность при разрыве, МПа	7,00	11,18	10,48	12,50
Относительное удлинение при разрыве, %	320	423	430	500
	(После термостарения 120 °С)			
Условная прочность при разрыве, МПа	11,60	12,90	14,24	14,85
Относительное удлинение при разрыве, %	405	323	288	285

**Таблица 2 – Влияние комбинированного содержания смолы октофора-ОН и SP-1045 на физико-механические показатели ТПР 75/25 на основе БНКС-40**

**Table 2 – Effect of the combined content of octophor-ОН resin and SP-1045 on the physical and mechanical properties of TPR 75/25 based on BNKS-40**

Показатели	Содержание вулканизирующего агента			
	1 мас.ч	2 мас.ч.	3 мас.ч.	4 мас.ч.
	(При комнатной температуре)			
Условная прочность при разрыве, МПа	5,34	6,68	7,31	10,50
Относительное удлинение при разрыве, %	416	500	485	500
	(После термостарения при 70 °С)			
Условная прочность при разрыве, МПа	6,00	7,87	9,00	13,82
Относительное удлинение при разрыве, %	397	443	498	520
	(После термостарения при 120)			
Условная прочность при разрыве, МПа	10,0	12,04	12,91	14,32
Относительное удлинение при разрыве, %	525	393	390	360

Таким образом, сравнение упруго-прочностных свойств из двух соотношений эластомер-термопласт в комплексе показало, что соотношение эластомер-термопласт 70/30 проявляет лучшие технологические и прочностные свойства. Общий анализ комплексных свойств ТПР с использованием смоляных вулканизирующих систем на разной основе показал, то максимальные технологические и прочностные показатели достигаются при использовании сочетания смолы SP-

1045 и октофора-ОН и соотношении эластомер/термопласт 70/30 при концентрации вулканизирующего агента 4 мас.ч.

Дальнейшее исследование стойкости модифицированных ТПР к воздействию агрессивных сред проводилось в наиболее часто встречающихся в машиностроении средах при различных температурах, что обусловлено широким температурным диапазоном работы полимерных изделий в эксплуатационных условиях. Результаты испытаний на

стойкость к набуханию и изменению свойств в агрессивных средах приведены в таблице 3.

Классические резины, которые используются в машиностроительной технике, в процессе эксплуатации характеризуются степенью набухания, не превышающей 20 %, что является приемлемым показателем для различных уплотнительных элементов, сальников и других резинотехнических изделий. Установлено, что в среднем степень набухания у полученных ТПР находится в пределах от 1-5% для масляных сред и СЖР. В бензине же, образцы ТПР 70/30 и 75/25 имеют схожую степень набухания, равную 6,7% (табл.3).

Результаты испытаний при повышенных температурах свидетельствуют о том, что при повышении температуры до 120 °С наибольшие значения набухания наблюдаются для образцов ТПР с соотношением 70/30 в гидравлическом масле - вплоть до 14,23 %. Для среды моторного масла и СЖР-1 степень набухания в среднем меняется от 0,4 до 4%, что говорит об удовлетворительной стойкости полученных ТПР. В классической среде СЖР-1, которая используется для оценки степени набухания резин, разработанная композиция ТПР проявляет также высокую стойкость к воздействию агрессивных сред даже при повышенных температурах.

**Таблица 3 – Влияние комбинированного содержания смолы октофора-ОН и SP-1045 на степень набухания ТПР на основе БНКС-40**

**Table 3 – Effect of the combined content of octophor-ОН resin and SP-1045 on the degree of swelling of TPR based on BNKS-40**

	Содержание вулканизирующего агента	Максимальная степень набухания в агрессивных средах, % (за 10 суток)				
		Гидравлическое масло	Моторное масло	СЖР-1	Бензин	
При температуре 23±2°C						
ТПР 70/30	1 мас.ч.	0,63	0,80	4,46	11,38	
	2 мас.ч.	1,20	1,96	9,47	8,58	
	3 мас.ч.	1,57	1,79	0,92	1,51	
	4 мас.ч.	0,50	0,40	1,76	6,73	
ТПР 75/25	1 мас.ч.	1,65	0,80	1,76	11,38	
	2 мас.ч.	3,13	1,96	1,37	1,49	
	3 мас.ч.	0,24	1,60	2,52	1,49	
	4 мас.ч.	0,50	0,42	0,57	6,70	
При температуре 70±2°C						
ТПР 70/30	1 мас.ч.	0,31	1,51	4,12	-	
	2 мас.ч.	1,55	1,52	9,09		
	3 мас.ч.	1,16	2,13	4,12		
	4 мас.ч.	1,73	0,75	2,94		
ТПР 75/25	1 мас.ч.	2,14	1,77	1,60		
	2 мас.ч.	6,60	1,51	1,52		
	3 мас.ч.	1,16	1,51	2,67		
	4 мас.ч.	1,73	1,78	0,65		
При температуре 120±2°C						
ТПР 70/30	1 мас.ч.	14,23	3,97	3,94		-
	2 мас.ч.	13,77	3,45	3,86		
	3 мас.ч.	12,14	2,86	2,05		
	4 мас.ч.	8,09	1,26	2,49		
ТПР 75/25	1 мас.ч.	10,07	0,96	2,49		
	2 мас.ч.	9,45	2,89	4,00		
	3 мас.ч.	8,05	2,18	2,05		
	4 мас.ч.	6,30	1,79	2,49		

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают, что ТПР на основе БНКС-40 и АБС-пластика, модифицированные комплексной вулканизирующей системой на основе смеси смол SP-1045 и октофора-ОН (50/50), характеризуются удовлетворительной стойкостью к воздействию агрессивных сред, таких как моторное масло, гидравлическое масло, СЖР-1 и бензин. Комплекс испытаний на упруго-прочностные свойства и устойчивость в агрессивных средах свидетельствует о целесообразности замещения традиционных полярных каучуковых резин на основе БНКС-40АМН при изготовлении формовых резинотехнических изделий для автомобильной и ма-

шиностроительной промышленности вновь разработанными термопластичными композициями, использующими комплексную смоляную вулканизирующую систему.

### Литература

1. И.В. Вострякова, Ф.А. Галил-Оглы, *Свойства и применение термоэластопластов*. Тем. обзор. М.: ЦНИИНефтехим, 1979. 50.
2. Под ред. Моисеева, *Термоэластопласты*. В.В., М.: Химия, 1979. 440.
3. А.А. Канаузова., М.А. Юмашев, А.А. Донцов, *Получение термопластичных резин методом «динамической вулканизации» и их свойства*. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 64.

4. Д. Холден, Х. Р. Крихельдорф, Р. П. Куирк, *Термоэластопласты*. 3-е изд., испр., пер. с англ. под ред. Б. Л. Смирнова. Санкт-Петербург: Профессия, 2011. 717.
5. А. Д. Хусаинов. *Получение и свойства динамических термоэластопластов на основе изопренового каучука и полипропилена*: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук, Казань, 1994. 146.
6. С.И. Вольфсон, М.Г. Карп, А.Д. Хусаинов, *Тезисы докладов отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития ПО «Томский нефтехимический комбинат»*, (г. Томск, 1991). 10-11.
7. С.И. Вольфсон, А.Д. Хусаинов. *Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий*. 5, 15-18 (1993).
8. В.Н. Кулезнев *Смеси полимеров*. М.: Химия, 1980. 302
9. A. Coran, R. Rubb. *Chem and Technol*, 53, 4, 181-194. (1980).
10. K Bassewith., K. Vedden, *Kautsch. Gummi and Kunstst.*56,1, 42-52 (1985).
11. Т.А. Гугуева, А.А. Канаузова, С.В. Резниченко. *Каучук и резина*, 4, 7-11 (1998).
12. С. Краузе. *Полимерные смеси*. Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Пер. с англ. под ред. Годовского Ю.К., Панкова В.С., М.: Мир, 1981, 1. 26-144.
13. А.Е. Заикин, М.Ф. Галиханов, В.П. Архиреев *Механика композитных материалов и конструкций*, 4, 3, 55-61 (1998).
14. Л. Нильсон *Механические свойства полимеров и полимерных композиций*. Пер. с англ. под ред. Бабаевского Л.Г., М.: Химия, 1978. 312.
15. Ю.П. Мирошников, О.В. Камынина *Высокомолекулярные соединения*, А29, 9, 1845-1850 (1987).
16. В.Н. Кулезнев *Исследование структуры и свойств смесей полимеров*. Автореферат диссертации доктора химических наук. М.: МИТХТ, 1973, 51
3. A. A. Kanauzova, M. A. Yumashev, A. A. Dontsov, Production of Thermoplastic Rubbers by Dynamic Vulcanization and Their Properties. A Topical Review. Moscow: TsNITEneftkhim, 1985, pp. 64–64.
4. D. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk, Thermoplastic Elastomers. 3rd ed., corrected, translated from English, ed. B. L. Smirnova. Saint Petersburg: Profession, 2011. 717.
5. A. D. Khusainov. Production and Properties of Dynamic Thermoplastic Elastomers Based on Isoprene Rubber and Polypropylene: Dis. for the Degree of Cand. of Engineering Sciences, Kazan, 1994. 146.
6. S. I. Wolfson, M. G. Karp, A. D. Khusainov, Abstracts of Reports from the Industry Meeting "Problems and Prospects for the Development of PO Tomsk Petrochemical Plant" (Tomsk, 1991). 10-11.
7. S. I. Wolfson, A. D. Khusainov. Production of Tires, Rubber and Asbestos Products. 5, 15-18 (1993).
8. V. N. Kuleznev, Polymer Blends. Moscow: Chemism, 1980, pp. 302–303.
9. A. Coran, R. Rubb. *Chem and Technol.*, 53, 4, 181–194. (1980).
10. K. Bassewith, K. Vedden, *Kautsch. Gummi and Kunstst.*56, 1, 42–52 (1985).
11. T. A. Gugueva, A. A. Kanauzova, S. V. Reznichenko, *Kauchuk i Rezina*, 4, 7–11 (1998).
12. S. Krause, *Polymer Blends*. Ed. by Paul D., Newman S. Translated from English by Godovsky Yu. K., Pankov V. S., Moscow: Mir, 1981, 1, pp. 26–144.
13. A.E. Zaikin, M.F. Galikhanov, V.P. Arkhireev, *Mechanics of Composite Materials and Structures*, 4, 3, 55-61 (1998).
14. L. Nilson, *Mechanical Properties of Polymers and Polymer Composites*. Translated from English. edited by L.G. Babaevsky, Moscow: Chemistry, 1978. 312.
15. Yu.P. Miroshnikov, O.V. Kamynina, *High-Molecular Compounds*, A29, 9, 1845-1850 (1987).
16. V.N. Kuleznev, *Study of the Structure and Properties of Polymer Blends*. Abstract of a Doctor of Chemical Sciences Dissertation. Moscow: MITHT, 1973, 51

### References

1. I. V. Vostryakova, F. A. Galil-Ogly, Properties and Applications of Thermoplastic Elastomers. A Topical Review. Moscow: TsNITEneftkhim, 1979, pp. 50–51.
2. Moiseyev, Ed., Thermoplastic Elastomers. V. V., Moscow: Khimiya, 1979, pp. 440–440.

© **А. А. Куликов** – аспирант кафедры Химии и технологии переработки эластомеров (ХТПЭ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, aliksiei\_kulikov@mail.ru; **А. Д. Хусаинов** – к. т. н., доцент кафедры ХТПЭ, КНИТУ, aliksiei\_kulikov@mail.ru; **С. И. Вольфсон** – д. т. н., профессор кафедры ХТПЭ КНИТУ, VolfsonSI@corp.knrtu.ru; **Ю. М. Казаков** – д. т. н., профессор кафедры ХТПЭ КНИТУ.

© **А. А. Kulikov** – PhD-student the Department of Chemistry and Technology of Elastomers Processing (CTEP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, aliksiei\_kulikov@mail.ru, **A. D. Khusainov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the CTEP department, KNRTU, KhusainovAD@corp.knrtu.ru; **S. I. Volfson** – Doctor of Science (Technical Sci.), Full Professor, the CTEP department KNRTU, VolfsonSI@corp.knrtu.ru, **Yu. M. Kazakov** – Doctor of Science (Technical Sci.), Full Professor, the CTEP department KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 21.01.26  
 Дата принятия рукописи в печать – 10.02.26