

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СКДИ-15

DEVELOPMENT OF ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON BUTADIENE-ISOPRENE RUBBER

А. Ф. Федорова

Aitalina F. Fedorova

Институт проблем нефти и газа
Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

М. Л. Давыдова

Maria L. Davydova

Институт проблем нефти и газа
Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

Н. В. Шадрин

Nikolay V. Shadrinov

Институт проблем нефти и газа
Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

А. А. Борисова

Aleksandra A. Borisova

Институт проблем нефти и газа
Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

А. Р. Халдеева

Anna R. Khaldeeva

Институт проблем нефти и газа
Сибирского отделения
Российской академии наук,
г. Якутск, Российская Федерация

Institute of oil and Gas Problems,
Siberian Branch of Russian
Academy of Sciences,
Yakutsk, Russian Federation

Цель работы заключалась в изучении влияния ингредиентов резиновой смеси на основе бутадиен-изопренового каучука марки СКДИ-15 на свойства полученных эластомерных материалов, работоспособных в условиях контакта с углеводородной средой, на основе смесевой композиции сополимера бутадиена с изопреном СКДИ-15 и бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28. Исследовано влияние ингредиентов резиновой смеси (вулканизирующей системы и технического углерода) на основе СКДИ-15 на свойства вулканизатов. Показано, что по сравнению с техническим углеродом марки N774, применение технического углерода марки N550 позволяет получить материал с более высокой прочностью и напряжением при 100 %-ом удлинении. Все исследованные материалы на основе СКДИ-15 обладают высокой морозостойкостью (при минус 60 °С значения K_m составляют от 0,725 до 0,797), высокими физико-механическими, износостойкими показателями, степенью эластического восстановления, но недостаточной стойкостью к углеводородным средам. Наивысшие значения коэффициента морозостойкости материалов на основе СКДИ-15 получены в смесях, содержащих в своем составе технический углерод марки N550 и ускоритель вулканизации Сульфенамид Ц. Получены композиционные материалы на основе смесей двух каучуков: морозостойкого бутадиен-изопренового каучука СКДИ-15 и маслобензостойкого бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 в разных соотношениях. Увеличение соотношения каучука в сторону СКДИ-15 ведет к уменьшению времени начала и оптимума вулканизации. Показатели вязкости резиновых смесей изменяют-

Ключевые слова

эластомеры;
морозостойкие каучуки;
рецептура резиновых смесей;
бутадиен-изопреновый каучук;
бутадиен-нитрильный каучук

ся неоднозначно: увеличение соотношения каучука в сторону СКДИ-15 ведет к повышению минимального крутящего момента и снижению максимального крутящего момента. Совмещение бутадиен-изопренового каучука СКДИ-15 с бутадиен-нитрильным каучуком БНКС-28 позволяет получить материал с удовлетворительным комплексом физико-механических и низкотемпературных свойств в случае смесевой композиции, содержащей 80 мас.ч. БНКС-28 и 20 мас.ч. СКДИ-15. По сравнению с резиной на основе СКДИ-15 маслостойкость данной композиции в углеводородных средах СЖР-1 и СЖР-3 выше на 34 % и 31 % соответственно.

The aim of the work was to study the effect of ingredients on the properties of rubbers and to study the possibility of creating frost-resistant elastomeric materials that are functional in contact with hydrocarbon fluids. The rubber was made on the basis of trans-1,4-poly-(butadiene-co-isoprene) copolymer rubbers (CBIR) and nitrile butadiene rubber (NBR). The effect of the rubber compound ingredients (vulcanizing system and carbon black) based on CBIR on the properties of vulcanizates is investigated. It is shown that, compared to carbon black of the N774 grade, the use of carbon black of the N550 grade allows to obtain a material with higher strength and conditional stress at 100 % elongation. All investigated materials based on CBIR have high frost resistance (at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ K_m values ranged from 0.725 to 0.797), high physical-mechanical, wear-resistant indicators, degree of elastic recovery, but insufficient resistance to hydrocarbon fluids. The highest values of the frost resistance coefficient of materials based on CBIR were obtained in mixtures containing carbon black N550 and vulcanization accelerator Sulfenamide C. Composite materials were obtained based on mixtures of two rubbers: frost-resistant CBIR and oil-resistant NBR in different ratios. An increase in the ratio of rubber towards CBIR leads to a decrease in the start time and optimum cure. The viscosity indices of rubber compounds vary ambiguously: an increase in the rubber ratio towards CBIR leads to an increase in the minimum torque and a decrease in the maximum torque. The combination of butadiene-isoprene rubber CBIR with butadiene-nitrile rubber NBR allows to get a material with a satisfactory combination of physico-mechanical and frost-resistant properties in the case of a mixed composition containing 80 parts by weight NBR and 20 parts by weight CBIR. Compared to CBIR based rubber, the oil resistance of this composition in oils IRM-901 and IRM-903 are higher by 34 % and 31 %, respectively.

Введение

Одним из факторов эффективного и надежного функционирования оборудования, техники, машин и механизмов является надежность применяемых комплектующих элементов, в частности резинотехнических изделий (РТИ). Известно, что РТИ нашли широкое применение и востребованы во всех отраслях промышленности, в том числе и в нефтегазовой, благодаря уникальному свойству эластомеров – сочетанию механической прочности с высокоэластичностью в широком температурном интервале. Несомненно, к качеству РТИ предъявляются строгие требования. Они должны сохранять свою высокую прочность под воздействием повышенного давления, высоких и низких температур, быть износостойкими,

Key words

elastomers; frost-resistant rubbers; rubber compounding; butadiene isoprene rubber; nitrile butadiene rubber

Background

One of the factors for the effective and reliable operation of equipment, machinery, machines and mechanisms is the reliability of the used components, in particular, rubber goods. It is known that rubber goods are widely used and are in demand in all industries, including the oil and gas industry, due to the unique property of elastomers – a combination of mechanical strength with high elasticity in a wide temperature range. Undoubtedly, strict requirements are imposed on the quality of rubber goods. They must maintain high strength under the influence of increased pressure, high and low temperatures, be wear-resistant, oil-resistant, and have improved performance [1].

маслобензостойкими, обладать улучшенными эксплуатационными характеристиками [1].

В настоящее время ввиду значительного роста интереса к освоению арктических регионов РФ, где большое внимание сосредоточено на развитии транспортной инфраструктуры, освоению арктических недр и добыче нефти, будет существовать значительная потребность в морозостойких эластомерных материалах и изделиях из них.

Резинотехнические изделия, предназначенные для эксплуатации в районах с холодным климатом, должны обладать высокой морозостойкостью (коэффициент морозостойкости при работе на воздухе при температуре минус 60 °C и минус 50 °C должен быть не менее 0,2 и 0,4–0,5 соответственно). Одним из подходов к решению этой проблемы является применение в качестве полимерной основы морозостойких каучуков с температурой стеклования ниже минус 55 °C. Среди большого ассортимента каучуков для получения резин, стойких к низким температурам, можно выделить статистические *cis*-1-4-сополимеры бутадиена с изопреном (СКДИ) на неодимовом катализаторе. Работы по синтезу этих сополимеров были организованы в ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург, с целью повышения морозостойкости неодимовых бутадиеновых каучуков за счет подавления процессов кристаллизации с введением изопреновых звеньев. Были разработаны две марки *cis*-1-4-сополимеров бутадиена с изопреном: СКДИ-15 и СКДИ-24, содержащие 15 % и 24 % изопреновых звеньев соответственно. Каучуки СКДИ показали свою перспективность, их преимущества состояли в обеспечении необходимого уровня морозостойкости (до минус 70 °C), усталостной выносливости и отличного сопротивления разрастанию трещин и порезов и т.д. Несмотря на их уникальные качества, в настоящее время производство СКДИ не осуществляется по тем или иным причинам. Однако необходимо помнить о большом потенциале этих каучуков, которые по низкотемпературным свойствам не имели себе равных среди каучуков общего назначения. СКДИ остаются одним из перспективных морозостойких каучуков, изделия из которых могли бы работать в условиях длительной эксплуатации при температуре до минус 70 °C [1–5].

В представленной работе были проведены исследования по влиянию ингредиентов резино-

At present, due to a significant increase in interest in the development of the Arctic regions of the Russian Federation, where much attention is focused on the development of transport infrastructure, the development of the Arctic subsoil and oil production, there will be a significant need for frost-resistant elastomeric materials and goods made from them.

Rubber goods intended for operation in areas with cold climate must have high frost resistance (the frost resistance coefficient when operating in air at a temperature of minus 60 °C and minus 50 °C should be at least 0.2 and 0.4–0.5 respectively). One of the approaches to solving this problem is the use of frost-resistant rubbers with a glass transition temperature below minus 55 °C as a polymer base. Among the large assortment of rubbers for the production of rubbers resistant to low temperatures, one can single out statistical *cis*-1-4-copolymers of butadiene with isoprene (CBIR) on a neodymium catalyst. Works on the synthesis of these copolymers were organized at the FSUE «Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev» (FSUE «NIISK»), Saint-Petersburg, in order to increase the frost resistance of neodymium butadiene rubbers by suppressing crystallization processes with the introduction of isoprene units. Two grades of *cis*-1-4-copolymers of butadiene with isoprene have been developed: CBIR-15 and CBIR-24, containing 15 % and 24 % isoprene units, respectively. CBIR rubbers proved to be promising, their advantages consisted in providing the required level of frost resistance (up to minus 70 °C), fatigue endurance and excellent resistance to the growth of cracks and cuts, etc. Despite their unique qualities, at present, CBIR production is not carried out for one reason or another. However, it is necessary to bear in mind the great potential of these rubbers, which in their low-temperature properties were unmatched among general purpose rubbers. CBIR remain one of the promising frost-resistant rubbers, products from which could work under conditions of long-term operation at temperatures up to minus 70 °C [1–5].

In the presented work, studies were carried out on the effect of the ingredients of a rubber compound based on the CBIR-15 brand on the

вой смеси на основе марки СКДИ-15 на свойства полученных резин. Также вследствие низкой стойкости СКДИ-15 к углеводородным средам (маслам, топливам, смазкам и т.д.), свойственной, как и всем, неполярным каучукам, были предприняты попытки ее повышения путем совмещения СКДИ с маслобензостойким каучуком БНКС-28 с сохранением оптимального уровня морозостойкости. Опыт совмещения СКДИ с другими эластомерами (СКИ-3, СКН-40, СКЭПТ и др.) показал, что работоспособность резин остается на высоком уровне [6, 7].

Материалы и методы исследований

Рецептуры резиновых смесей на основе СКДИ-15 (ФГУП «НИИСК», г. Санкт-Петербург) составлены с учетом рекомендованной стандартной смеси [8]. В таблице 1 представлены рецептуры резиновых смесей на основе СКДИ-15. Поскольку в основной цепи СКДИ-15 имеются двойные связи, в качестве вулканизирующей системы выбрана сера в комбинации с активаторами и органическими ускорителями в разных массовых соотношениях.

properties of the obtained rubbers. Also, due to the low resistance of CBIR-15 to hydrocarbon media (oils, fuels, lubricants, etc.), which is typical of all non-polar rubbers, attempts were made to increase it by combining CBIR with oil-and-petrol resistant rubber NBR-28 while maintaining the optimal level frost resistance. The experience of combining CBIR with other elastomers (SKI-3, SKN-40, SKEPT, etc.) has shown that the performance of rubbers remains at a high level [6, 7].

Materials and research methods

The formulations of rubber compounds based on CBIR-15 (FSUE «NIISK», Saint-Petersburg) were compiled taking into account the recommended standard mixture [8]. Table 1 shows the formulation of rubber compounds based on CBIR-15. Since there are double bonds in the CBIR-15 main chain, sulfur in combination with activators and organic accelerators in different mass ratios was chosen as a vulcanizing system.

Таблица 1. Рецептuru резиновых смесей на основе СКДИ-15

№	Ингредиенты	Массовые части на 100 мас.ч. каучука			
		1	2	3	4
1	СКДИ-15	100,0	100,0	100,0	100,0
2	ТУ N774	50,0	—	—	—
3	ТУ N550	—	50,0	50,0	50,0
4	ZnO	2,5	2,5	3,0	5,0
5	Стеариновая кислота	1,5	1,5	2,0	2,0
6	Сера	2,5	2,5	1,5	2,0
7	Альтакс	1,5	1,5	—	—
8	Сульфенамид Ц	—	—	0,9	0,7

Table 1. Formulation of rubber compounds based on CBIR-15

No.	Ingredients	Weight parts per 100 wt.h. of rubber			
		1	2	3	4
1	CBIR-15	100,0	100,0	100,0	100,0
2	TU N774	50,0	—	—	—
3	TU N550	—	50,0	50,0	50,0
4	ZnO	2,5	2,5	3,0	5,0
5	Stearic acid	1,5	1,5	2,0	2,0
6	Sulfur	2,5	2,5	1,5	2,0
7	Altax	1,5	1,5	—	—
8	Sulfenamide C	—	—	0,9	0,7

Для получения резиновой смеси использовали следующие ингредиенты: сера техническая (ГОСТ 127.1-93), технический углерод марок N774 и N550 (ASTM D 1765-03); стеариновая кислота (ГОСТ 6484-96); дибутилсебацат (ГОСТ 8728-88); оксид цинка (ГОСТ 202-84), альтакс (CAS 120-78-5), сульфенамид Ц

To obtain a rubber mixture, the following ingredients were used: technical sulfur (State Standard 127.1-93), carbon black grades N774 and N550 (ASTM D 1765-03); stearic acid (State Standard 6484-96); dibutyl sebacate (State Standard 8728-88); zinc oxide (State Standard 202-84), altax (CAS 120-78-5), sulfenamide C

(CAS 95-33-0). В качестве усиливающего наполнителя использовали технический углерод (ТУ) средней активности марок N774 и N550, отличающихся размером частиц и удельной поверхностью. Средний размер частиц технического углерода марки N550 составляет 93 нм, удельная площадь поверхности 41 м²/г; марки N774 – 124 нм и 30 м²/г соответственно [9].

Как было отмечено ранее, при контакте СКДИ-15 с углеводородными средами (масла, топливо, смазки и т.д.) происходит интенсивное набухание неполярного каучука, что обуславливает невозможность их применения в качестве резинотехнических изделий, работающих в контакте с такими средами. В связи с этим в данной работе исследовалась комбинация морозостойкого СКДИ-15 с бутадиен-нитрильным каучуком БНКС-28 (АО «Красноярский завод синтетического каучука», г. Красноярск), обладающего высокой стойкостью к углеводородным средам. Рецептуры исследованных резиновых смесей представлены в таблице 2. Рецептура резиновых смесей была подобрана с учетом стандартных резиновых смесей согласно ГОСТ Р 54554-2011.

(CAS 95-33-0). As a reinforcing filler, carbon black (TU) of average activity grades N774 and N550, differing in particle size and specific surface area, were used. The average particle size of carbon black grade N550 is 93 nm, specific surface area 41 m²/g; grade N774 – 124 nm and 30 m²/g, respectively [9].

As it was noted earlier, upon contact of CBIR-15 with hydrocarbon media (oils, fuel, lubricants, etc.), an intense swelling of non-polar rubber occurs, which makes it impossible to use them as industrial rubber goods operating in contact with such media. In this regard, in this work, a combination of frost-resistant CBIR-15 with nitrile-butadiene rubber NBR-28 (JSC «Krasnoyarsk Plant of Synthetic Rubber», Krasnoyarsk), which has a high resistance to hydrocarbon media, was investigated. The formulations of the investigated rubber compounds are presented in Table 2. The formulations of the rubber compounds were selected taking into account standard rubber compounds according to State Standard R 54554-2011.

Таблица 2. Рецептура резиновой смеси

№	Ингредиент	Массовые части на 100 мас.ч. каучука					
		1	2	3	4	5	6
1	БНКС-28	100,0	80,0	60,0	40,0	20,0	–
2	СКДИ-15	–	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
3	ТУ П-803	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
4	ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
5	Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6	Сера	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
7	Альтакс	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Table 2. Formulation of the rubber compound

No.	Ingredients	Weight parts per 100 wt.h. of rubber					
		1	2	3	4	5	6
1	NBR-28	100,0	80,0	60,0	40,0	20,0	–
2	CBIR-15	–	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
3	TU P-803	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
4	ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
5	Stearic acid	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6	Sulfur	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
7	Altax	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Резиновые смеси на основе СКДИ-15 готовились на закрытом резиносмесителе «Пластикордер PL 2200-3» фирмы Brabender объемом 50 г при скорости вращения роторов 30 об/мин, общее время смешения 20 мин. Смеси на основе комбинации двух каучуков готовились на вальцах Cm350 150/150 в тече-

Rubber mixtures based on CBIR-15 were prepared on a Brabender Plasticorder PL 2200-3 closed rubber mixer with a volume of 50 g at a rotary speed of 30 rpm, a total mixing time of 20 min. Mixtures based on a combination of two rubbers were prepared on rollers Cm350 150/150 for 30 min. The vulcanization of rubber

ние 30 мин. Вулканизация резиновых смесей проводилась при температуре 155 °С в течение 20 мин в гидравлическом вулканизационном прессе.

Исследование свойств резин осуществлялось по стандартным методикам: упруго-прочностные свойства при растяжении в соответствии с ГОСТ ИСО 37-2013, исследование устойчивости к воздействию углеводородных сред по ГОСТ Р ИСО 1817-2009, накопление остаточной деформации сжатия по ГОСТ 9.029-74, морозостойкость при растяжении по ГОСТ 408-78, износостойкость в соответствии с ГОСТ 23509-79, твердость по ГОСТ 263-75, вулканизационные характеристики по ГОСТ 12535-84.

Результаты и их обсуждение

Как показано в таблице 3, все изготовленные вулканизаты композиции СКДИ-15 обладают удовлетворительными физико-механическими и релаксационными характеристиками, высоким уровнем низкотемпературных свойств и износостойкости, но недостаточной стойкостью к углеводородным средам.

Как и ожидалось, применение технического углерода N550 позволяет получить материал с более высокой прочностью и напряжением при 100 %-ом удлинении, что связано с меньшим размером частиц данной марки технического углерода, соответственно увеличением поверхности контакта углерода с полимером. Резины, полученные при использовании ускорителя вулканизации альтакса, об-

compounds was carried out at a temperature of 155 °С for 20 min in a hydraulic vulcanization press.

The study of the properties of rubbers was carried out according to standard methods: elastic-strength properties under tension in accordance with State Standard ISO 37-2013, study of resistance to the effects of hydrocarbon media in accordance with State Standard R ISO 1817-2009, accumulation of residual compression deformation in accordance with State Standard 9.029-74, frost resistance in tension in accordance with State Standard 408-78, wear resistance in accordance with State Standard 23509-79, hardness in accordance with State Standard 263-75, vulcanization characteristics in accordance with State Standard 12535-84.

Results and its discussion

As shown in Table 3, all the manufactured vulcanizates of the CBIR-15 composition have satisfactory physical, mechanical and relaxation characteristics, a high level of low-temperature properties and wear resistance, but insufficient resistance to hydrocarbon environments.

As expected, the use of carbon black N550 makes it possible to obtain a material with higher strength and stress at 100 % elongation, which is associated with a smaller particle size of this grade of carbon black, and correspondingly an increase in the contact surface of the carbon with the polymer. Rubbers obtained using the Altax vulcanization accelerator have high tensile

Таблица 3. Свойства вулканизатов основе СКДИ-15

Свойства вулканизатов		Обозначение вулканизатов СКДИ-15				
		1	2	3	4	
1	TS _b , МПа	11,1	13,3	9,1	9,8	
2	S100, МПа	1,5	1,8	2,2	2,2	
3	E _b , %	674	651	367	411	
4	ОДС, %	54,5	60,9	45,3	47,3	
5	ΔV, см ³	0,0396	0,0436	0,0374	0,0383	
6	H, Шор А	56,0	56,0	60,5	60,0	
7	K _m	-45 °С	0,761	0,822	0,852	0,852
		-60 °С	0,737	0,725	0,769	0,797
8	Q, % (70°С x72ч)	СЖР-1	44,3	45,8	41,3	43
		СЖР-3	100,1	97,1	83,0	86,1

Примечания:

TS_b, МПа — прочность при разрыве;

S100, МПа – напряжение при 100 %-ом удлинении;

E_b, % — относительное удлинение при разрыве;

ΔV, см³ — объемный износ при абразивном истирании;

H, усл. ед. — твердость по Шору А;

K_m — коэффициент морозостойкости (на растяжение) при -45 °С и -60 °С;

Q, % — степень набухания в средах СЖР-1 и СЖР-3.

Table 3. Properties of vulcanizates based on CBIR-15

Properties of vulcanizates		Designation of CBIR-15 vulcanizates			
		1	2	3	4
1	TS _b , МПа	11,1	13,3	9,1	9,8
2	S100, МПа	1,5	1,8	2,2	2,2
3	E _b , %	674	651	367	411
4	ОДС, %	54,5	60,9	45,3	47,3
5	ΔV, см ³	0,0396	0,0436	0,0374	0,0383
6	H, Шор А	56,0	56,0	60,5	60,0
7	K _m	-45 °C	0,761	0,822	0,852
		-60 °C	0,737	0,725	0,769
8	Q, % (70 °C x72h)	IRM-1	44,3	45,8	41,3
		IRM-3	100,1	97,1	83,0

Notes:

TS_b, МПа — breaking strength;

S100, МПа — stress at 100 % elongation;

E_b, % — elongation at break;

ΔV, см³ — bulk wear due to abrasion;

H, conv. un. — Shore A hardness;

K_m — frost resistance coefficient (tensile) at -45 °C and -60 °C;

Q, % — degree of swelling in media IRM-1 and IRM-3.

ладают высокими значениями прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве. Тогда как эластомеры, полученные с ускорителем вулканизации Сульфенамидом Ц характеризуются высокой степенью эластического восстановления, значения остаточной деформации сжатия для этих вулканизатов не превышают 50 %.

Высокий уровень морозостойких свойств разработанных эластомеров обусловлен природой бутадиен-изопренового каучука, температура стеклования которого составляет минус 100,3 °C. Все разработанные резины на основе СКДИ-15 сохраняют свою работоспособность даже при минус 60 °C, значения K_m составляют от 0,725 до 0,797 (рисунок 1). Для материалов на основе

strength and elongation at break. While elastomers obtained with the vulcanization accelerator Sulfenamide C are characterized by a high degree of elastic recovery, the compression set for these vulcanizates does not exceed 50 %.

The high level of frost-resistant properties of the developed elastomers is due to the nature of isoprene-butadiene rubber, the glass transition temperature of which is minus 100.3 °C. All developed rubbers based on CBIR-15 retain their operability even at minus 60 °C, K_m values range from 0.725 to 0.797 (Figure 1). For materials based on CBIR-15, the determining principle of creating frost-resistant rubbers is the correct choice of the

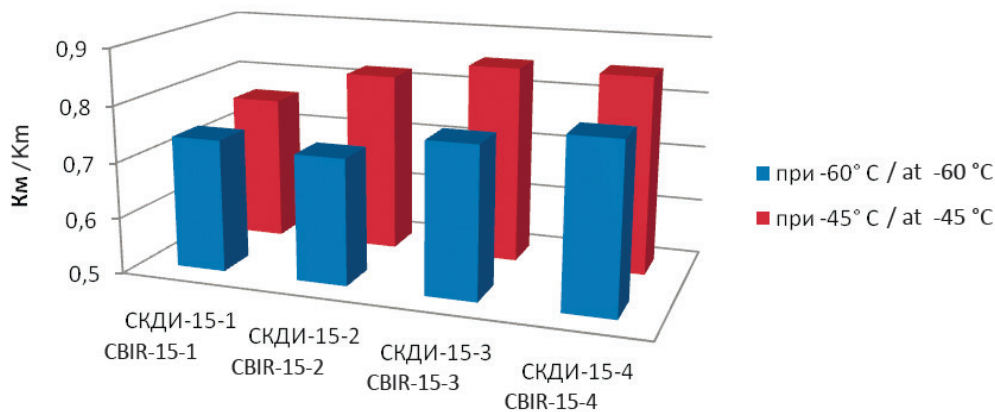


Рисунок 1. Низкотемпературные свойства резин на основе СКДИ-15

Figure 1. Low-temperature properties of rubbers based on CBIR-15

СКДИ-15 определяющим принципом создания морозостойких резин является правильный выбор вулканизирующей группы. Наивысшие значения коэффициента морозостойкости получены в композициях с применением ускорителя вулканизации Сульфенамида Ц.

В таблице 4 приведены вулканизационные характеристики изготовленных резиновых композиций на основе смесей каучуков, а также результаты исследования физико-механических показателей, стойкости к абразивному воздействию, к действию углеводородной среды и твердости по Шору А вулканизатов на их основе.

Видно, что вулканизационные характеристики резин с разными соотношениями БНКС-28/СКДИ-15 имеют различия. Увеличение соотношения каучука в сторону СКДИ-15 ведет к уменьшению времени начала (t_s) и оптимума вулканизации (t_{90}).

Реологические показатели эластомеров на основе смесей каучуков изменяются неоднозначно: увеличение соотношения каучука в сторону СКДИ-15 ведет к повышению минимального крутящего момента (S'_{\min}) и снижению максимального крутящего момента (S'_{\max}). Таким образом, постепенно уменьшается условная степень сшивания системы, оцениваемая по максимальному крутящему моменту [10], но при этом процесс образования пространственной сетки вулканизата протекает более быстро.

Результаты физико-механических испытаний показывают, что прочность при разрыве, напряжение при 100 %-ом удлинении и относительное удлинение при разрыве по мере увеличения содержания СКДИ-15 последовательно уменьшаются. Но при этом относительное удлинение при разрыве у исходного СКДИ-15 по сравнению со смесевой композицией, содержащей 80 мас.ч. БНКС-28 и 20 мас.ч. СКДИ-15, выше на 21 %. Исследование коэффициента морозостойкости при минус 45 °С показало, что несмотря на то что коэффициент морозостойкости исходного СКДИ-15 имеет высокое значение (0,852), морозостойкость смесевой композиции находится в пределах допустимого значения (выше 0,2) опять только лишь при соотношении 20/80. При данном соотношении БНКС-28 и СКДИ-15 (20/80) набухание в углеводородных средах СЖР-1 и СЖР-3 составило 31 % и 61 %, что по сравнению с исходным СКДИ-15 ниже на 34 % и 31 % соответственно. Твердость по Шору А при каждом увеличении содержания СКДИ-15 на 25 мас.ч. увеличивается на 1 у.е. Однако разница твердости по Шору А между исходным

вулканизирующей группой. The highest values of the frost resistance coefficient were obtained in compositions using the vulcanization accelerator Sulfenamide C.

Table 4 shows the vulcanization characteristics of the manufactured rubber compositions based on mixtures of rubbers, as well as the results of the study of physical and mechanical parameters, resistance to abrasion, to the action of a hydrocarbon medium and Shore A hardness of vulcanizates based on them.

It is seen that the vulcanization characteristics of rubbers with different ratios of NBR-28 / CBIR-15 differ. An increase in the ratio of rubber towards CBIR-15 leads to a decrease in the start time (t_s) and the optimum of vulcanization (t_{90}).

The rheological parameters of elastomers based on rubber mixtures change ambiguously: an increase in the ratio of rubber towards CBIR-15 leads to an increase in the minimum torque (S'_{\min}) and a decrease in the maximum torque (S'_{\max}). Thus, the conditional degree of crosslinking of the system, estimated by the maximum torque [10], gradually decreases, but the process of forming a spatial network of the vulcanizate proceeds more rapidly.

The results of physical and mechanical tests show that the strength at break, the stress at 100 % elongation and the elongation at break, as the CBIR-15 content increases, gradually decrease. But at the same time, the relative elongation at break for the original CBIR-15 in comparison with the blended composition containing 80 wt.h. CBIR-28 and 20 wt.h. CBIR-15, 21 % higher. The study of the frost resistance coefficient at minus 45 °С showed that despite the fact that the frost resistance coefficient of the original CBIR-15 has a high value (0.852), the frost resistance of the mixed composition is within the permissible value (above 0.2) again only at a ratio of 20/80. At this ratio of CBIR-28 and CBIR-15 (20/80), the swelling in hydrocarbon media IRM-1 and IRM-3 was 31 % and 61 %, which is 34 % and 31 % lower than the original CBIR-15, respectively. Shore A hardness with each increase in CBIR-15 content by 25 wt.h. increases by 1 conventional units. However, the difference in Shore A hardness between the original CBIR-15 and the mixed composition 80/20 is 6 conventional units. The abrasion resistance of all studied rubber samples is at the

СКДИ-15 и смесевой композицией 80/20 составляет 6 у.е. Стойкость к абразивному износу всех исследованных образцов резин находится на одинаковом уровне. Полученные результаты, в частности низкие физико-механические показатели, могут свидетельствовать о слабом взаимодействии на границе раздела фаз между БНКС-28 и СКДИ-15, приводящем к преждевременному разрушению вулканизата смесевой композиции при растяжении.

same level. The results obtained, in particular low physical and mechanical properties, may indicate a weak interaction at the interface between NBR-28 and CBIR-15, leading to premature destruction of the vulcanizate of the mixed composition during stretching.

Таблица 4. Свойства резин на основе смесей каучуков БНКС-28/СКДИ-15

Показатели		Обозначение смесей						
		1	2	3	4	5	6	
Вулканизационные характеристики резиновой смеси								
1	$S'_{мин}$, дН·м	1,85	2,16	2,63	3,32	5,71	4,64	
2	$S'_{макс}$, дН·м	17,78	17,71	17,32	17,06	17,54	15,85	
3	t_s , мин	3,44	2,58	2,09	1,92	1,74	1,69	
4	t_{90} , мин	12,96	11,11	10,66	10,84	11,35	8,09	
Свойства вулканизатов								
1	TS_b , МПа	18,4	16,4	14,4	13,5	11,4	11,8	
2	S_{100} , МПа	3,0	3,3	3,0	2,9	2,6	2,1	
3	E_b , %	476	438	429	441	403	510	
4	K_m при $-45\text{ }^\circ\text{C}$	0,001	0,002	0,004	0,015	0,276	0,852	
5	ΔV , см ³	0,006	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005	
6	Q , % ($70\text{ }^\circ\text{C} \times 72\text{ ч}$)	СЖР-1	0,7	3,6	12,7	22,2	31,0	47,3
		СЖР-3	3,3	11,8	29,6	45,6	61,6	89,5
7	H , Шор А	67	67	66	65	65	59	

Примечания:

$S'_{мин}$ — минимальный крутящий момент;

$S'_{макс}$ — максимальный крутящий момент;

t_s , мин — время начала подвулканизации;

t_{90} , мин — оптимальное время вулканизации;

K_m — коэффициент морозостойкости при растяжении.

Table 4. Properties of rubbers based on rubber mixtures NBR-28 / CBIR-15

Indicators		Mixtures Designation						
		1	2	3	4	5	6	
Vulcanization Characteristics of the Rubber Compound								
1	S'_{min} , dN · m	1,85	2,16	2,63	3,32	5,71	4,64	
2	S'_{max} , dN · m	17,78	17,71	17,32	17,06	17,54	15,85	
3	t_s , min	3,44	2,58	2,09	1,92	1,74	1,69	
4	t_{90} , min	12,96	11,11	10,66	10,84	11,35	8,09	
Properties of Vulcanizates								
1	TS_b , МПа	18,4	16,4	14,4	13,5	11,4	11,8	
2	S_{100} , МПа	3,0	3,3	3,0	2,9	2,6	2,1	
3	E_b , %	476	438	429	441	403	510	
4	K_m at $-45\text{ }^\circ\text{C}$	0,001	0,002	0,004	0,015	0,276	0,852	
5	ΔV , см ³	0,006	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005	
6	Q , % ($70\text{ }^\circ\text{C} \times 72\text{ h}$)	IRM-1	0,7	3,6	12,7	22,2	31,0	47,3
		IRM-3	3,3	11,8	29,6	45,6	61,6	89,5
7	H , Shor A	67	67	66	65	65	59	

Notes:

S'_{min} — minimum torque;

S'_{max} — maximum torque;

t_s , min — scorch start time;

t_{90} , min — optimal vulcanization time;

K_m — tensile frost resistance coefficient.

Вывод

Исследование влияния ингредиентов резиновой смеси на основе СКДИ-15 на свойства вулканизатов показало, что по сравнению с техническим углеродом N774 применение технического углерода N550 позволяет получить материал с более высокой прочностью и напряжением при 100 %-ом удлинении, что связано с большей усиливающей способностью ТУ. Для материалов на основе СКДИ-15 наивысшие значения коэффициента морозостойкости получены в композициях с техническим углеродом N550 и ускорителем вулканизации Сульфенамида Ц. Все исследованные композиции на основе СКДИ-15 обладают высокой морозостойкостью (при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ значения K_m составляют от 0,725 до 0,797), высокими физико-механическими, износостойкими показателями, степенью эластического восстановления, но недостаточной стойкостью к углеводородным средам.

Комбинация бутадиен-изопренового каучука с бутадиен-нитрильным каучуком БНКС-28 позволяет получить материал с удовлетворительным комплексом физико-механических и низкотемпературных свойств в случае смесевой композиции, содержащей 80 мас.ч. БНКС-28 и 20 мас.ч. СКДИ-15. По сравнению с резиной на основе СКДИ-15 маслостойкость данной композиции в углеводородных средах СЖР-1 и СЖР-3 выше на 34 % и 31 % соответственно. Однако для улучшения межфазного взаимодействия каучуков необходимы исследования по подбору более подходящего компатибилизатора.

Conclusion

The study of the influence of the ingredients of a rubber compound based on CBIR-15 on the properties of vulcanizates showed that, in comparison with carbon black N774, the use of carbon black N550 makes it possible to obtain a material with higher strength and stress at 100 % elongation, which is associated with a higher reinforcing ability of TC. For materials based on CBIR-15, the highest values of the frost resistance coefficient were obtained in compositions with carbon black N550 and the vulcanization accelerator Sulfenamide C. All investigated compositions based on CBIR-15 have high frost resistance (at minus $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ K_m values range from 0.725 to 0.797), high physical and mechanical, wear-resistant indicators, the degree of elastic recovery, but insufficient resistance to hydrocarbon media.

The combination of isoprene-butadiene rubber with nitrile-butadiene rubber NBR-28 makes it possible to obtain a material with a satisfactory complex of physicomechanical and low-temperature properties in the case of a mixed composition containing 80 wt.h. NBR-28 and 20 wt.h. CBIR-15. Compared with rubber based on CBIR-15, the oil resistance of this composition in hydrocarbon media IRM-1 and IRM-3 is 34 % and 31 % higher, respectively. However, to improve the interfacial interaction of rubbers, research is needed to select a more suitable compatibilizer.

СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Большой справочник резинщика: В 2 Ч. Каучуки и ингредиенты. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1. 735 с.
2. Shao H., Ren S., Wang R., He A. Temperature Rising Elution Fractionation and Fraction Characterization of Trans-1,4-Poly(isoprene-co-butadiene) // *Polymer*. 2020. Vol. 186. P. 122015 DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122015.
3. He A., Yao W., Huang B., Huang Y., Jiao S. Properties of a New Synthetic Rubber: High-Trans 1,4-Poly(butadiene-co-isoprene) Rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 92. Issue 5. P. 2941–2948. DOI: 10.1002/app.20256.
4. Jiang X., Zhang Q., He A. Synthesis and Characterization of Trans-1,4-Butadiene/Isoprene Copolymers: Determination of Sequence Distribution and Thermal Properties // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2015. Vol. 33. P. 815–822. DOI: 10.1007/s10118-015-1626-y.
5. Bertini F., Canetti M., Ricci G. Influence of the Composition on Crystal Phase and Thermal Behavior Oftrans-1,4-Butadiene/Isoprene Copolymers //

Macromolecular Chemistry and Physics. 2007. Vol. 208. Issue 23. P. 2551–2559. DOI: 10.1002/macp.200700311.

6. Федоров Ю.Н., Подалинский А.В., Юрчук Т.Е. Новый углеродный каучук с повышенной морозостойкостью // *Производство и использование эластомеров*. 1991. № 1. С. 6–10.
7. Li W., Peng W., Ren S., He A. Synthesis and Characterization of Trans-1,4-Poly(butadiene-co-isoprene) Rubbers (TBIR) with Different Fraction and Chain Sequence Distribution and Its Influence on the Properties of Natural Rubber/TBIR/Carbon Black Composites // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58. Issue 24. P. 10609–10617. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01447.
8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. *Технология эластомерных материалов*. М.: НППА «Исток», 2009. 504 с.
9. Гюльмисарян Т.Г., Капустин В.М., Левенберг И.П. *Технический углерод: морфология, свойства, производство*. М.: Каучук и резина, 2017. 586 с.
10. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. *Фторэластомеры*. М.: Химия, 1988. 240 с.

REFERENCES

1. *Bol'shoi spravochnik rezinshchika: V 2 Ch. Kauchuki i ingredienty* [Great Rubber-Maker's Guide: In 2 Parts. Rubbers and Ingredients]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. Part 1. 735 p. [in Russian].
2. Shao H., Ren S., Wang R., He A. Temperature Rising Elution Fractionation and Fraction Characterization of Trans-1, 4-Poly(isoprene-co-butadiene). *Polymer*, 2020, Vol. 186, pp. 122015 DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122015.
3. He A., Yao W., Huang B., Huang Y., Jiao S. Properties of a New Synthetic Rubber: High-Trans 1,4-Poly(butadiene-co-isoprene) Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, Vol. 92, Issue 5, pp. 2941–2948. DOI: 10.1002/app.20256.
4. Jiang X., Zhang Q., He A. Synthesis and Characterization of Trans-1,4-Butadiene/Isoprene Copolymers: Determination of Sequence Distribution and Thermal Properties. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, Vol. 33, pp. 815–822. DOI: 10.1007/s10118-015-1626-y.
5. Bertini F., Canetti M., Ricci G. Influence of the Composition on Crystal Phase and Thermal Behavior Oftrans-1,4-Butadiene/Isoprene Copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007, Vol. 208, Issue 23, pp. 2551–2559. DOI: 10.1002/macp.200700311.
6. Fedorov Yu.N., Podalinskii A.V., Yurchuk T.E. Novyi uglerodnyi kauchuk s povyshennoi morozostoikost'yu [New Carbon Rubber with Increased Frost Resistance]. *Proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. — Production and Use Elastomers*, 1991, No. 1, pp. 6-10. [in Russian].
7. Li W., Peng W., Ren S., He A. Synthesis and Characterization of Trans-1,4-Poly(butadiene-co-isoprene) Rubbers (TBIR) with Different Fraction and Chain Sequence Distribution and Its Influence on the Properties of Natural Rubber/TBIR/Carbon Black Composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, Vol. 58, Issue 24, pp. 10609–10617. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01447.
8. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyaev O.N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric Material Technology]. Moscow, NPPA «Istok» Publ., 2009. 504 p. [in Russian].
9. Gyulmisaryan T.G., Kapustin V.M., Levenberg I.P. *Tekhnicheskii uglerod: morfologiya, svoystva, proizvodstvo* [Carbon Black: Morphology, Properties, Production]. Moscow, Kauchuk i rezina Publ., 2017. 586 p. [in Russian].
10. Novitskaya S.P., Nudelman Z.N., Dontsov A.A. *Fluorelastomery* [Fluoroelastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 240 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ABOUT THE AUTHORS

Федорова Айталина Федоровна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Aitalina F. Fedorova, Candidate of Engineering Sciences, Leading Researcher, Institute of oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

e-mail: faitalina@mail.ru

Давыдова Мария Ларионовна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Maria L. Davydova, Candidate of Engineering Sciences, Leading Researcher, Institute of oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

Шадринов Николай Викторович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Nikolay V. Shadrinov, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher, Institute of oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

Борисова Александра Афанасьевна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Aleksandra A. Borisova, Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher, Institute of oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation

Халдеева Анна Романовна, научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск, Российская Федерация

Anna R. Khaldeeva, Researcher, Institute of oil and Gas Problems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russian Federation