

**В. А. Дроздев, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, А. В. Вервекин**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКЭПТ,  
НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ**

**Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: vkablov5@gmail.com

В статье изучены резиновые смеси на основе СКЭПТ с полиакрилонитрилом (ПАН), в том числе предварительно подвергнутому частичному пиролизу. Исследованы пиролиз, маслостойкость, коксовое число и физико-механические показатели исследуемых резин. Показано, что введение ПАН позволяет улучшить стойкость резин к высокотемпературному нагреву и маслостойкость вулканизатов.

**Ключевые слова:** синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной, полиакрилонитрил, пиролиз, маслостойкость

Создание термостойких эластомерных материалов, обладающих одновременно высокой масло- и водостойкостью является актуальной и сложной задачей. Резины на основе одного каучука, как правило, не удовлетворяют указанному комплексу свойств. В ряде случаев от резин требуется работоспособность при температурах выше 200–300 °С и низкая плотность. Решение проблемы возможно на основе применения совмещенных полимерных систем с разнополярными компонентами каучук-каучук и каучук-пластик [1–11].

Перспективной матрицей для получения резин с указанными свойствами является этилен-пропиленовый тройной каучук (СКЭПТ), который позволяет получить резины с низкой плотностью, высокой водостойкостью, агрессивостойкостью и термостойкостью. Однако резины на основе этого каучука имеют низкую маслостойкость.

Целью данной работы являлось исследование свойств резин на основе СКЭПТ с добавле-

нием измельченного ПАН, в том числе с частично пиролизованным.

Введение полярного ПАН в резину на основе неполярного СКЭПТ должно существенно повысить маслостойкость эластомерной композиции.

В работе использовались СКЭПТ 50 (ТУ 20.17.10-101-05766563-2022), технический углерод П-234 (ГОСТ 7885-86), полиакрилонитрил (ПАН ТУ 2216-202-00209556-2009). В качестве вулканизирующей группы использовалась группа на основе серы, тиурама и каптакса

ПАН вводился в резиновые смеси в измельченном виде в дозировках до 50 масс. ч. С целью определения фракционного состава проводился ситовый анализ используемого ПАН на ситовом анализаторе с размером ячеек от 200 до 26 мкм. Для определения коксовых чисел (КЧ) по ОСТ 92-0903-78 испытывались вулканизаты и компоненты резиновой смеси по отдельности при 850 °С в течение 7 минут. Измельчение частично пиролизованного ПАН (далее ПАНК) проводи-

лось в ножевой мельнице RT-UF26W, снабженной двумя ножами, при скорости вращения 25000 об/мин в охлаждаемой камере.

ПАН при высокотемпературном нагреве пиролизуется с эндотермическим эффектом и эффектом «вдува» газообразных продуктов распада в зону пламени с образованием значительного количества пенококса. При пиролизе ПАН карбонизируется и меняет свою структуру (рис. 1) [12].

Структура смесей определялась на электрон-

ном микроскопе «Versa 3D» и оптическом микроскопе «Альтами Полар 312». На рис. 2 приведена структура смеси СКЭПТ-ПАН. Частицы ПАН в вулканизате имеют размер ~50мкм.

Для оценки термостойкости применяемого ПАН и СКЭПТ-50 был проведен пиролиз при 500 °C в течение часа. Данные представлены на рис. 3. Как видно, ПАН имеет коксовое число (50 %). СКЭПТ полностью пиролизуется при тех же условиях. Таким образом, введение ПАН позволит повысить КЧ композиции СКЭПТ-ПАН.

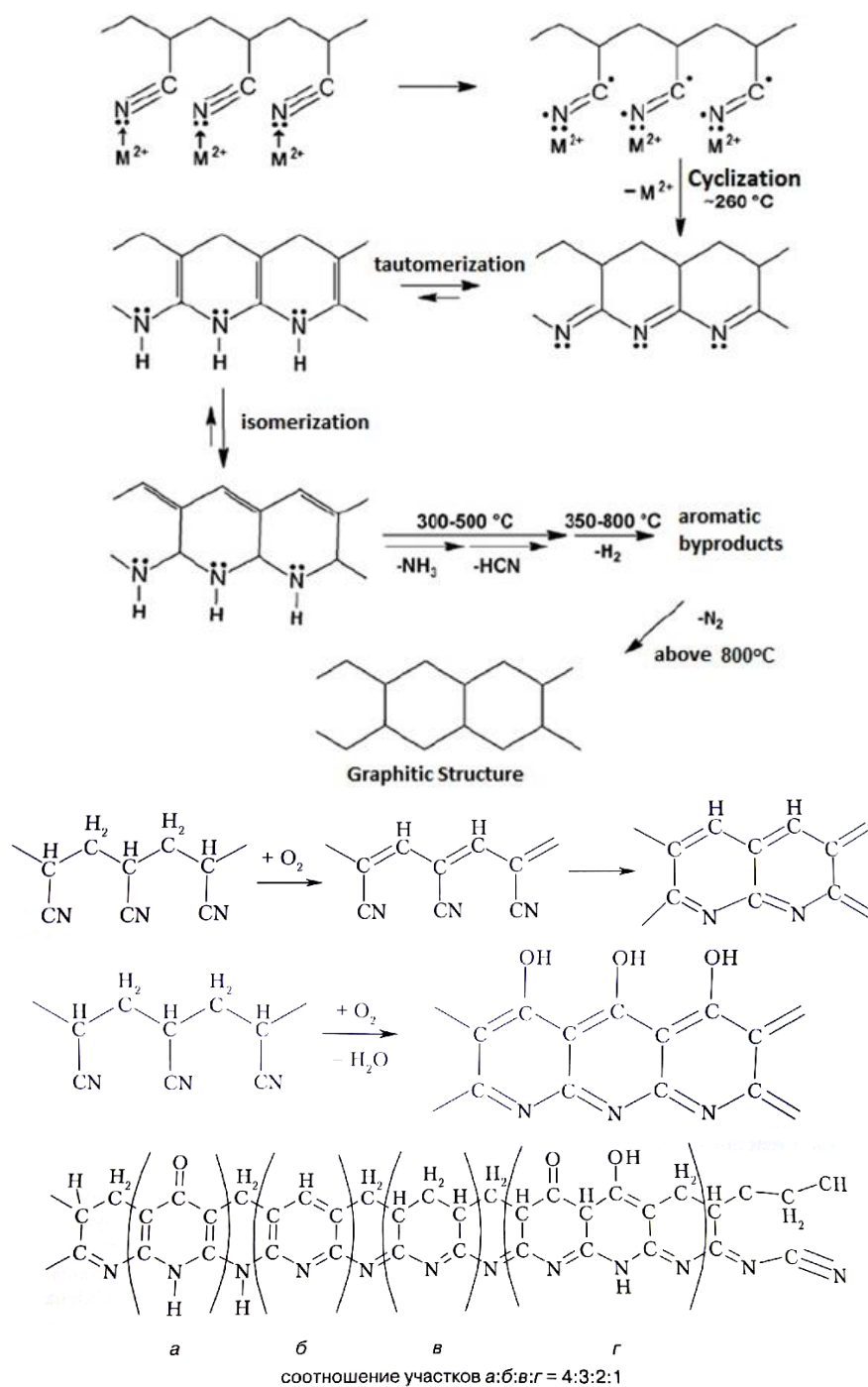


Рис. 1. Превращения ПАН при термообработке [4]

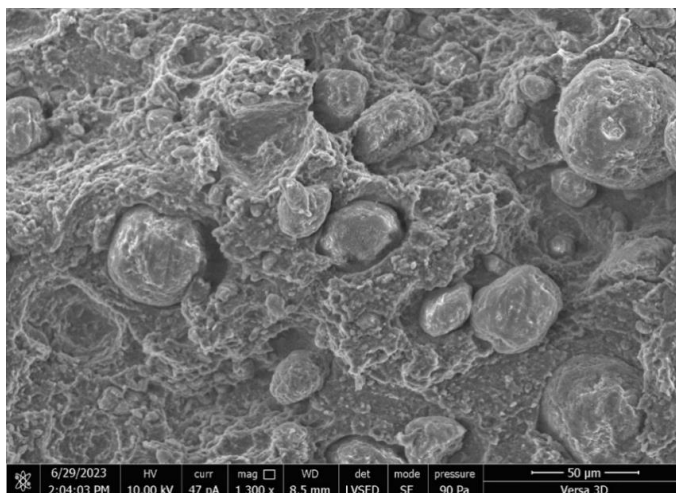


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография структуры смеси СКЭПТ-ПАН

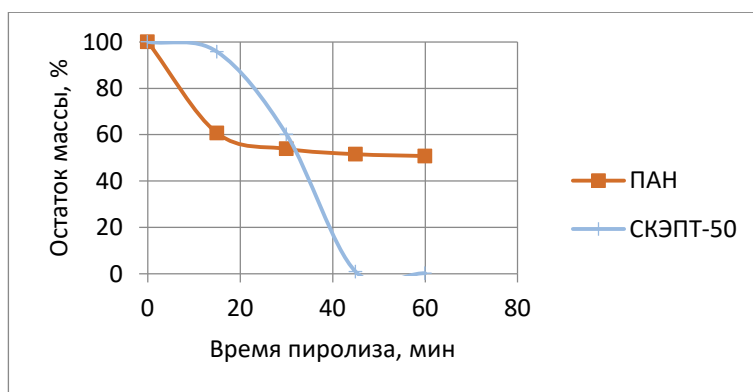


Рис. 3. Изменение массы полимеров при 500 °С

Был исследован также пиролиз ПАН в инертной среде на приборе «ДСК» (рис. 4). Проводился термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциально-термический анализ (ДТА). При 850 °С коксовое число составило 43,3 %.

Коксовое число ПАН по ОСТ 92-0903-78 при 850 °С в среде воздуха в течении 7 минут составило 27,8 %.

Для повышения коксового числа эластомерной композиции ПАН подвергался частичному пиролизу. Процесс осуществлялся в муфельном шкафу при температуре 300 °С в течение 45 минут, КЧ составило 72,6 %. Далее полученный продукт (ПАНК) измельчался и вводился в резиновую смесь. Полученный

ПАНК имеет высокую термостойкость. Так, увеличение температуры пиролиза незначительно уменьшает КЧ. Коксовое число ПАНК по ОСТ 92-0903-78 при 850 °С в течение 7 минут составило 63,7 %.

Замена ПАН на ПАНК с содержанием 10 масс. ч. в резиновых смесях позволила повысить КЧ вулканизатов с 28,6 до 30,8 %, что весьма существенно при такой высокой температуре (850 °С)

Добавление 10 масс. ч. ПАНК по сравнению с контрольным образцом практически не изменило физико-механические показатели резин. При сравнении образца ПАНК10 с ТУ50 видно значительное снижение плотности у резин с ПАНК.

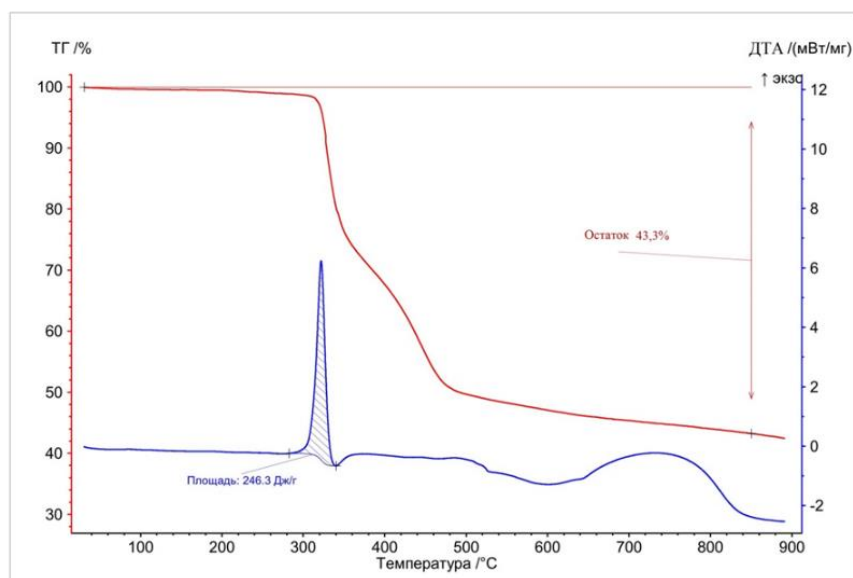


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая ТГ (1) и кривая ДТА (2) процесса термодеструкции ПАН

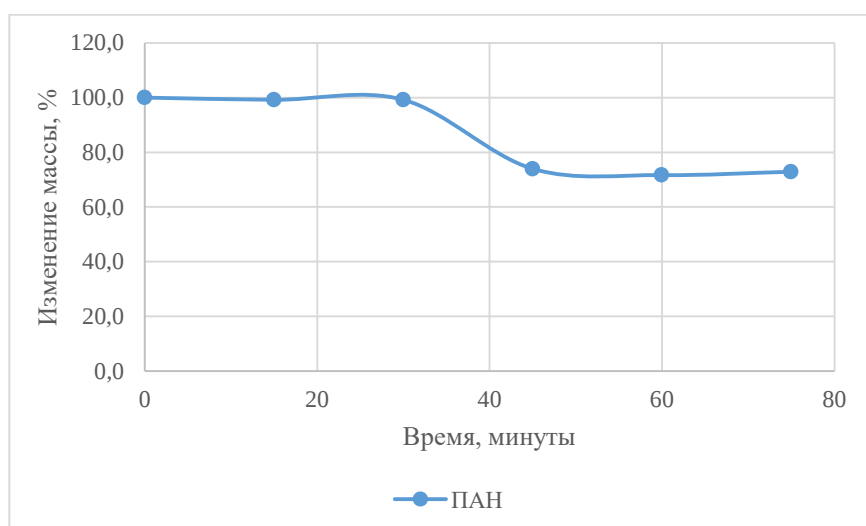


Рис. 5. Изменение массы ПАН в течение 75 минут при 300 °С

Таблица 1

Физико-механические свойства на основе СКЭПТ (каучук 100 масс. ч.)

| Ингредиенты                            | Содержание, масс.ч. |        |      |
|----------------------------------------|---------------------|--------|------|
|                                        | Контрольный         | ПАНК10 | ТУ50 |
| ТУ П-234                               | 40                  | 40     | 50   |
| ПАНК                                   | -                   | 10     | -    |
| Условный предел прочности, МПа         | 16,6                | 15,7   | 22,6 |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа    | 3,1                 | 3,2    | 4,4  |
| Напряжение при 300 % удлинении, МПа    | 14,5                | 12,0   | 18,2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 355                 | 353    | 360  |
| Остаточное удлинение после разрыва, %  | 4,0                 | 10,7   | 14   |
| Твердость по Шору А, у. е.             | 58                  | 69     | 71   |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>           | 1048                | 1044   | 1076 |
| Коксовое число при 850 °С, %           | 28,6                | 30,8   | 32,2 |

Ввод ПАН с содержанием от 10 до 50 масс. ч. приводит к ухудшению ряда физико-механических

свойств (табл. 2) и снижению степени набухания в масле индустриальном И-20А (рис. 6).

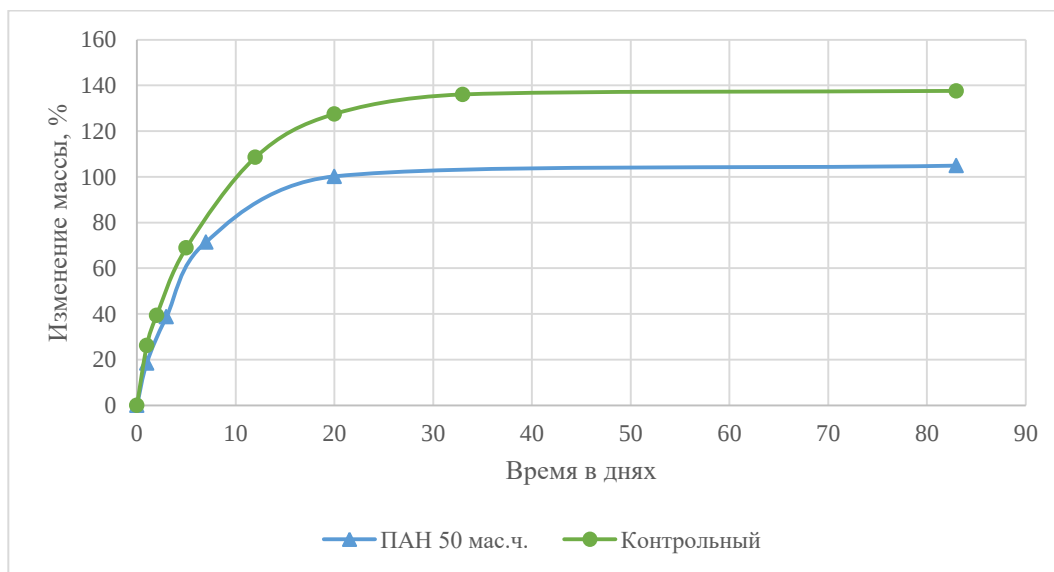


Рис. 6. Набухание контрольного и опытного образца с ПАН в масле индустриальном И-20А

Контрольный образец на основе СКЭПТ-50 с 50 масс. ч. ТУ П-234 имеет равновесную степень набухания – 138 %, а опытный образец с добавлением 50 масс. ч. ПАН – 105 %. Было

исследовано набухание резиновых смесей с содержанием ПАН от 10 до 50 масс. ч. Замечен эффект снижения скорости и равновесной степени набухания с влиянием полярного ПАН.

Таблица 2

Физико-механические свойства резин на основе СКЭПТ-50 с ПАН (каучук -100 масс.ч., ТУ-П234)

| Ингредиенты                            | Шифр рецептуры |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                        | К              | ПАН10 | ПАН20 | ПАН30 | ПАН40 | ПАН50 |
| ПАН                                    | –              | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| Условный предел прочности, МПа         | 23,0           | 18,6  | 14,8  | 12,2  | 11,0  | 9,5   |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа    | 4,4            | 5,6   | 6,0   | 6,2   | 7,0   | 6,6   |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 360            | 328   | 280   | 253   | 237   | 215   |
| Остаточное удлинение после разрыва, %  | 14             | 12    | 10    | 10    | 10    | 10    |
| Твердость по Шору А, у. е.             | 71             | 73    | 76    | 80    | 83    | 85    |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>           | 1076           | 1080  | 1085  | 1090  | 1094  | 1099  |
| Коксовое число при 850 °С, %           | 32,2           | 32,0  | 31,8  | 31,6  | 31,4  | 31,2  |

Введение большого количества ПАН в высоконаполненных смесях снижает коксовое число из-за большего аддитивного вклада ПАН с меньшим КЧ 27,8 % против ТУ П-234 с 94,5 %. Увеличение плотности в образцах также связано с аддитивным эффектом ПАН, так как плотность ПАН без термической обработки 1,17 г/см<sup>3</sup>.

Были проведены исследования по набуханию вулканизатов, содержащих различные фрак-

ции ПАН. Определен фракционный состав ПАН на ситовом анализаторе с размером ячеек от 200 до 26 микрон (табл. 3). В табл. 4 представлены свойства композиций, содержащие частицы ПАН различных размеров.

Уменьшение размеров частиц ПАН снижает набухание резин. Обнаружен эффект снижения степени набухания системы каучук-пластик при уменьшении размеров частиц пластика.

Таблица 3

## Ситовой анализ применяемого ПАН

|               |      |         |         |        |       |       |     |
|---------------|------|---------|---------|--------|-------|-------|-----|
| Фракция, мкм  | +200 | 140-200 | 100-140 | 71-100 | 56-71 | 26-56 | -26 |
| Содержание, % | 2,1  | 4,3     | 13,3    | 65,8   | 6,6   | 7,5   | 0,4 |

Таблица 4

## Состав и свойства резин с фракциями ПАН от 140 до 26 мкм

| Ингредиенты                             | Шифр рецептуры |       |         |        |       |       |
|-----------------------------------------|----------------|-------|---------|--------|-------|-------|
|                                         | К              | К2    | 140-100 | 100-71 | 71-56 | 56-26 |
| ТУ П-234                                | 50             | 60    | 50      |        |       |       |
| ПАН                                     | –              |       | 10      |        |       |       |
| Условный предел прочности, МПа          | 24,7           | 22,9  | 17,5    | 16,2   | 15    | 17,1  |
| Напряжение при 300% удлинении, МПа      | 20,1           | 20,7  | 17,5    | 12,9   | 11,3  | 17,1  |
| Относительное удлинение при разрыве, %  | 358            | 334   | 300     | 372    | 390   | 300   |
| Остаточное удлинение после разрыва, %   | 14             | 12    | 10      | 12     | 12    | 7     |
| Твердость по Шору А, у.е.               | 66             | 70    | 70      | 70     | 70    | 71    |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>            | 1,082          | 1,106 | 1,088   | 1,088  | 1,087 | 1,086 |
| Степень набухания в толуоле, 24 час., % | +141           | +135  | +125    | +134   | 141   | +122  |

Таким образом, в работе исследованы свойства резин на основе СКЭПТ с добавлением измельченного ПАН, в том числе частично пиролизованного ПАН. Показано, что введение полярного полимера ПАН в резину на основе этиленпропилендиенового каучука увеличивает ее маслостойкость и термостойкость, а частичный пиролиз ПАН позволяет улучшить термическую стойкость ПАН и композиций этиленпропиленовый каучук – частично пиролизованный ПАН. Исследованные резины представляют практический интерес для нефтебуровой и ракетно-космической техники.

Работа выполнена в рамках проекта № 3.26 «Компьютерное материаловедение многокомпонентных наноструктурных эластомерных материалов с заданными свойствами для экстремальных условий эксплуатации» мероприятия по обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации Центра НТИ по направлению «Технологии моделирования и разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами».

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Френкель, Р. Ш. Химическая модификация каучуков / Р. Ш. Френкель // Обзор сер. «Производство РТИ и АТИ». – М., ЦНИИТЭ-нефтехим, 1975.
2. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров (конспект лекций) / В. Н. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

3. Шварц, А. Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. – М.: Химия, 1972. – 224 с.

4. Липатов, Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 386 с.

5. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен. – М: Мир, 1981. – Т. 1.–Т. 2.

6. Каблов, В. Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – 411 с.

7. А. с. 994509 (СССР). МПКС08L Вулканизирующая резиновая смесь на основе этиленпропиленового каучука / Р. Ш.Френкель, А. В. Сафонов, В. Ф. Каблов, А. М. Огрель. – Опул. в БИ, 1983, № 5.

8. А. с. 1016325 (СССР). МПКС08L Вулканизуемая резиновая смесь на основе этиленпропиленового каучука / Р. Ш. Френкель. – Опул. в БИ, 1983, № 17.

9. А. с. 1063813 (СССР). МПКС08L Вулканизуемая резиновая смесь на основе этиленпропиленового каучука / Р. Ш. Френкель, А. В. Сафонов, С. М. Межиковский. – Опул. в БИ, 1983, № 48.

10. 1031989 (СССР) МПКС08L Вулканизуемая резиновая смесь/ Френкель Р. Ш., Сафонов А. В. – Опул. в БИ, 1983, № 7.

11. Каблов, В. Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, О. М. Новополецца. – Волгоград: ВолгГТУ, 2016. – 209 с.

12. Каблов, В. Ф. Системная технология каучук олигомерных-композиций / В. Ф. Каблов // «Олигомеры 2009» Сб. статей X международной конференции по физико-химии олигомеров, ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 162–191.

13. Сазанов, Ю. Н. Карбонизация полимеров / Ю. Н. Сазанов, А. В. Грибанов. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2013. – 296 с. – ISBN 978-5-91703-036-4.

## REFERENCES

1. *Frenkel, R. S.*, Chemical modification of rubbers // Review of ser. "Production of RTI and ATI". M., TSNIITE-neftekhim, 1975.
2. *Kuleznev, V.N.* Mixtures and alloys of polymers (lecture notes). - St. Petersburg: Scientific foundations and Technologies, 2013. -216c.
3. *Schwartz, A.G.*, Dinzbarg B.N. Combining rubbers with plastics and synthetic resins. – M.: Chemistry, 1972, 224 p.
4. *Lipatov, Yu.S.* Interphase phenomena in polymers. – Kiev: Naukova Dumka, 1980. – 386c.
5. Polymer mixtures/ Edited by D. Paul, S. Newman. - Moscow: Mir, 1981.-Vol.1.-T2.
6. *Kablov, V.F.* Polymer materials with functionally active components. Research and Technology (part 1) : monograph / V.F. Kablov, N.A. Kabal ; VPI (branch) VolgSTU. – Volgograd, 2018. – 411 p.
7. A.S. 994509 (USSR). MPKS08L Vulcanizing rubber compound based on ethylene propylene rubber / R.S.Frenkel, A.V. Safonov, V.F. Kablov, A.M. Ogrel– Publ. in BI, 1983, No.5.
8. A.S. 1016325 (USSR). MPX08L Vulcanized rubber compound based on ethylene propylene rubber/ R.S. Frenkel– Publ. in BI, 1983, No.17.
9. A.S. 1063813 (USSR). MPX08L Vulcanized rubber compound based on ethylene propylene rubber/ R.S. Frenkel, A.V. Safonov, S.M. Mezhevikovsky – Publ. in BI, 1983, №48.
10. 1031989 ( USSR) MPKS08L Vulcanized rubber compound/ Frenkel R. S. Safonov Alexander Viktorovich – Publ. in BI, 1983, No.7.
11. *Kablov, V.F.*, Keibal N.A., Novopoltseva O.M. Fire-heat-protective polymer materials with functionally active components. Volgograd: VolgSTU, 2016.-209s.
12. *Kablov, V.F.* System technology of rubber oligomeric compositions // "Oligomers 2009" Collection of articles of the X International Conference on the physico-chemistry of oligomers, VolgSTU. Volgograd, 2009, pp. 162-191.
13. *Sazanov, Yu.N.* Carbonization of polymers / Yu.N. Sazanov, A.V. Gribov. - St. Petersburg : Scientific Foundations and Technologies, 2013. - 296 p. - ISBN 978-5-91703-036-4.

**V. A. Drozdev, V. F. Kablov, N. A. Kabal, A. V. Vervekin**

**INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF EPDM-BASED  
RUBBERS FILLED WITH POLYACRYLONITRILE**

**Volzhsy Polytechnic Institute (branch)  
Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The article studies rubber mixtures based on EPDM with polyacrylonitrile (PAN), including those previously subjected to partial pyrolysis. Pyrolysis, oil resistance, coke number and physico-mechanical parameters of the studied rubbers were studied. It is shown that the introduction of PAN makes it possible to improve the resistance of rubbers to high-temperature heating and the oil resistance of vulcanizates.

**Keywords:** synthetic rubber ethylene-propylene triple, polyacrylonitrile, pyrolysis, oil resistance