

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**  
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS  
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>

УДК 532.696:678.07.074



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Влияние различных факторов  
на поверхностные свойства эластомерных материалов  
на основе бутадиен-нитрильных каучуков**

**О.А. Дулина<sup>✉</sup>, Е.В. Еськова, А.Д. Тарасенко, С.В. Котова**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

<sup>✉</sup>Автор для переписки, e-mail: [doa1503991@yandex.ru](mailto:doa1503991@yandex.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Изучение влияния содержания технологических добавок и условий ускоренного старения на поверхностную энергию, упруго-прочностные и адгезионные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков со средним содержанием нитрила акриловой кислоты.

**Методы.** С помощью метода Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле была определена свободная поверхностная энергия образцов в стандартных условиях и условиях ускоренного старения.

**Результаты.** Было показано, что на поверхностную энергию эластомерных материалов оказывают влияние поверхностно-активные вещества, такие как канифоль и стеариновая кислота, являющиеся типичными ингредиентами резиновых смесей, а также было установлено, что влияние условий ускоренного старения на физико-механические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков зависит от способа выделения каучука из латекса и природы поверхностно-активных компонентов, входящих в состав образцов. Предполагается, что это происходит за счет миграции на поверхность образцов низкомолекулярных компонентов и поверхностно-активных веществ.

**Выводы.** Анализ полученных результатов показывает, что изменение физико-механических свойств вулканизатов в зависимости от содержания технологической добавки и воздействия температуры происходит наряду с изменением критического поверхностного натяжения.

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, поверхностно-активное вещество, поверхностные свойства, физико-механические свойства полимеров, термостарение

**Для цитирования:** Дулина О.А., Еськова Е.В., Тарасенко А.Д., Котова С.В. Влияние различных факторов на поверхностные свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(2):152–163. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>

## RESEARCH ARTICLE

# Influence of various factors on surface properties of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubbers

Olga A. Dulina<sup>✉</sup>, Evgeniya V. Eskova, Alina D. Tarasenko, Svetlana V. Kotova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>✉</sup>Corresponding author, e-mail: [doa1503991@yandex.ru](mailto:doa1503991@yandex.ru)

### Abstract

**Objectives.** The influence of the technological additive content and accelerated aging conditions on the surface energy and elastic-strength properties of nitrile butadiene rubbers with an average acrylic acid nitrile content and rubbers based on them were studied in the paper.

**Methods.** The free surface energy of the samples was determined under the standard conditions and in the accelerated aging conditions with the use of the Owens, Wendt, Rabel, and Kaelble method.

**Results.** It was shown that the elastomeric materials surface energy is influenced by surfactants such as rosin and stearic acid, which are typical ingredients of rubber compounds. It was also found that the thermal aging effect on the physical and mechanical properties of rubbers based on nitrile butadiene rubbers depends on the method of rubber isolation from latex and on the nature of the surfactant components in the samples.

**Conclusions.** The analysis of the results obtained shows that the change in the vulcanizates physical and mechanical properties, depending on the technological additive content and the temperature effect, occurs along with a change in the critical surface tension.

**Keywords:** nitrile butadiene rubber, free surface energy, surface tension, surfactant, surface properties, physical and mechanical properties of polymers, thermal aging

**For citation:** Dulina O.A., Eskova E.V., Tarasenko A.D., Kotova S.V. Influence of various factors on surface properties of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):152–163 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>

## ВВЕДЕНИЕ

Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) находят широкое применение при производстве резинотехнических изделий, работающих, в том числе, в агрессивных средах и при повышенных температурах и использующихся практически во всех отраслях промышленности [1].

Резина представляет собой многокомпонентный композиционный материал с многофазной структурой, в которой полимер находится в высокоэластичном состоянии с высокой сегментальной подвижностью. Поэтому поверхностные свойства изделия на ее основе определяются природой полимера, условиями его получения и формирования поверхности, а также составом полимерного материала, содержащего значительное количество порошкообразных дисперсных наполнителей и разнообразных низкомолекулярных добавок, способных мигрировать в поверхностные слои и влиять на свободную поверхностную энергию (СПЭ) [1–3]. Все это, вместе с агрессивными факторами, оказывающими существенное влияние на состояние материала изделия в целом и его поверхности в частности, влечет за собой изменение поверхностных свойств и, как следствие, эксплуатационных характеристик изделия.

В связи с вышеизложенным, целесообразно найти способ оценки состояния поверхности, подвергающейся агрессивному воздействию, с целью выявления изменения ее свойств в процессе эксплуатации.

В работах Тарасенко, Дулиной [4, 5] было изучено влияние низкомолекулярных добавок резиновой смеси на поверхностные свойства и было установлено, что поверхностные свойства эластомерных композиций существенно зависят от растворимости ингредиентов резиновой смеси и их адсорбционных свойств. Было установлено, что влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхностную энергию резиновых смесей различно и зависит от их природы. Сера, как частично растворимый компонент, в малых количествах не влияет на поверхностную энергию образцов, а присутствуя в системе в количествах больших предела растворимости, существенно снижает СПЭ.

В настоящем исследовании была поставлена задача изучить влияние содержания стеариновой кислоты и канифоли на поверхностную энергию и упруго-прочностные свойства образцов резин на основе БНК, со средним содержанием нитрилоакриловой кислоты, в том числе в условиях ускоренного старения резин.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны образцы БНК со средним содержанием нитрилоакриловой кислоты, полученных двумя

различными способами выделения из латекса [6] и резин на их основе.

Каучук СКН-26 СМ (*Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»*, Воронеж, Россия) получен с применением алкилсульфонатного эмульгатора, практически полностью отмывающегося в процессе выделения из латекса. Каучук БНКС-28 АМН (*Красноярский завод синтетического каучука, СИБУР Холдинг*, Красноярск, Россия) получен с использованием жирных кислот с последующим проведением реакции нейтрализации на границе раздела фаз с получением эмульгатора – калиевой или натриевой соли жирной кислоты и выделен из латекса раствором хлорида кальция или магния. В результате в полимере остались продукты взаимодействия эмульгатора и коагулятора – малорастворимые соли жирных кислот.

Образцы резин были получены с использованием следующей рецептуры: в расчете на 100 мас. ч. каучука брали оксида цинка (*Эмпилс-цинк*, Ростов-на-Дону, Россия) – 5 мас. ч., серы (*НК «Роснефть»*, Москва, Россия) – 2 мас. ч., технического углерода П-514 (*Омсктехуглерод*, Омск, Россия) – 50 мас. ч., сульфенамида Ц (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) – 1.2 мас. ч. Время вулканизации соответствовало оптимуму вулканизации для данного типа резиновой смеси.

Для определения критического поверхностного натяжения, являющегося критерием оценки СПЭ образцов каучука, был выбран метод Оуэнса–Вендта–Рабея–Каелбле (ОВРК), основанный на определении краевых углов смачивания поверхности материала жидкостями с различным поверхностным натяжением [7–9]. Метод ОВРК является более предпочтительным, так как метод Зисмана, широко используемый для оценки состояния поверхности, не учитывает вклад полярной составляющей поверхностной энергии. Как показали исследования [10], величины поверхностной энергии, полученные методом Зисмана, практически воспроизводят величины дисперсионной составляющей СПЭ, рассчитанной по методу ОВРК.

Полученные значения краевых углов используются для расчета СПЭ с помощью математической модели, согласно которой СПЭ представляет собой сумму дисперсионной и полярной компонент [11–14].

Образцы каучуков для определения СПЭ получали путем прессования между пленками фторопласта. Образцы резин представляли собой прессованные пластины.

Поскольку в данной работе СПЭ рассматривалась как сравнительная характеристика для исследуемой серии образцов, к смачивающим жидкостям предъявлялись стандартные требования: стабильность физико-химических характеристик при хранении и известные, достаточно высокие

значения поверхностного натяжения и его дисперсионной и полярной составляющих, которые обеспечивают достаточно большие, надежно измеряемые краевые углы. В результате в качестве смачивающих жидкостей были выбраны вода и нелетучие спирты: пропиленгликоль, этиленгликоль и глицерин.

Краевой угол определяли методом лежащей капли с использованием гониометра ЛК-1 (*НПК Открытая Наука*, Россия). Прибор позволяет получать изображение лежащей на подложке капли с помощью цифровой видеокамеры, экспортировать изображение в компьютер и определять краевой угол методом касательной.

Поверхность эластомерного материала очищали инертным растворителем – этанолом. После чего на очищенную поверхность образца наносили каплю с помощью микрошприца. Измерения краевых углов проводили после часовой вылежки образцов, необходимой для формирования равновесного поверхностного слоя после обработки поверхности очищающим растворителем [15].

Основные физико-механические свойства для исследуемых резин были определены в соответствии с действующими государственными стандартами (ГОСТ 263-75<sup>1</sup>, ГОСТ 27110-86<sup>2</sup>, ГОСТ 270-75<sup>3</sup>, ГОСТ 262-93<sup>4</sup>, ГОСТ 6768-75<sup>5</sup>).

<sup>1</sup> ГОСТ 263-75. Государственный стандарт Союза ССР. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Издательство стандартов, 1989 [GOST 263-75. USSR State Standard. Rubber. Method for determination of Shore A hardness. Moscow: Izd. Standartov; 1989 (in Russ.).]

<sup>2</sup> ГОСТ 27110-86. Государственный стандарт Союза ССР. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба. М.: Издательство стандартов, 1987 [GOST 27110-86. USSR State Standard. Rubber. Method for determination of rebound elasticity on the Shob type machine. Moscow: Izd. Standartov; 1987 (in Russ.).]

<sup>3</sup> ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартиформ, 2008 [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: Standartinform; 2008 (in Russ.).]

<sup>4</sup> ГОСТ 262-93. Межгосударственный стандарт. Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы). М.: ИПК Издательство стандартов, 2002 [GOST 262-93. Interstate Standard. Rubber, vulcanized. Determination of tear strength (trouser, angle and crescent test pieces). Moscow: IPK Izd. Standartov; 2002 (in Russ.).]

<sup>5</sup> ГОСТ 6768-75. Государственный стандарт Союза ССР. Резина и прорезиненная ткань. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998 [GOST 6768-75. USSR State Standard. Rubber and rubberized fabric. Method for determination of bond strength at ply separation. Moscow: Izd. Standartov; 1998 (in Russ.).]

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения влияния на поверхностные свойства БНК некаучуковых компонентов, содержание и природа которых определяется способом получения каучука, было определено критическое поверхностное натяжение по методу ОВРК. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что особенности получения каучуков оказывают влияние на их поверхностные свойства.

**Таблица 1.** Поверхностные свойства бутадиен-нитрильных каучуков, полученных разными способами выделения из латекса  
**Table 1.** Surface properties of nitrile butadiene rubbers obtained by different methods of isolation from latex

Марка каучука Rubber brand	СПЭ*, мДж/м <sup>2</sup> SFE*, mJ/m <sup>2</sup>
СКН-26 СМ SKN-26 SM	28
БНКС-28 АМН BNKS-28 AMN	22.4

\*СПЭ образцов, определенная по методу ОВРК.

\*Surface free energy determined by Owens, Wendt, Rabel, and Kaelble method.

Более полярной поверхностью обладает каучук СКН-26 СМ, полученный с применением алкилсульфонатного эмульгатора, практически полностью отмывающегося в процессе выделения из латекса. Более низкой СПЭ обладает каучук БНКС-28 АМН, содержащий остаточный эмульгатор – малорастворимые соли жирных кислот, способные мигрировать на поверхность и снижать поверхностное натяжение образцов.

На основе данных каучуков были получены образцы резин, критическое поверхностное натяжение которых определялось через определенные промежутки времени (0, 1, 3 и 24 ч) после очистки поверхности. Как видно из представленных в табл. 2 результатов зависимость, полученная для каучуков, сохраняется и для резин на их основе. Больше полярностью обладает поверхность образцов резин на основе «чистого» каучука СКН-26 СМ. С увеличением времени, прошедшего после очистки поверхности для всех типов образцов, происходит некоторое снижение критического поверхностного натяжения, что объясняется стремлением системы к минимуму СПЭ, главным образом за счет выхода на поверхность компонентов ее понижающих.

Аналогичные исследования были проведены для образцов резин, в которых варьировалось содержание анионных ПАВ – стеариновой кислоты и канифоли (табл. 2).

**Таблица 2.** СПЭ образцов резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащих ПАВ в условиях ускоренного старения

**Table 2.** Surface free energy of rubber samples based on nitrile butadiene rubber containing surfactants in accelerated aging conditions

Состав образцов Samples composition	СПЭ*, мДж/м <sup>2</sup> SFE,* mJ/m <sup>2</sup>				Время действия температуры, ч Temperature duration, h
	Время после очистки поверхности, ч Time after surface cleaning, h				
	0	1	3	24	
СКН-26 СМ SKN-26 SM	38.4	37.0	36.3	34.8	0
	34.3	31.1	30.5	30.0	6
	36.7	34.0	33.8	33.3	12
	43.4	41.5	40.9	40.1	18
СКН-26 СМ + 1 мас. ч. канифоли SKN-26 SM + 1 mass fract. of rosin	33.8	31.1	30.8	28.2	0
	36.5	35.8	34.1	33.4	6
	34.6	31.7	30.8	27.3	12
	38.6	33.7	32.1	29.6	18
СКН-26 СМ + 2 мас. ч. канифоли SKN-26 SM + 2 mass fract. of rosin	32.3	29.9	29.1	28.3	0
	31.1	28.8	27.3	27.1	6
	32.3	27.2	26.8	26.6	12
	31.8	25.3	24.6	23.2	18
СКН-26 СМ + 1 мас. ч. стеариновой кислоты SKN-26 SM + 1 mass fract. of stearic acid	31.3	30.5	28.2	25.1	0
	29.5	27.6	25.6	23.1	6
	29.2	26.3	25.2	23.3	12
	27.4	25.8	24.7	22.9	18
СКН-26 СМ + 2 мас. ч. стеариновой кислоты SKN-26 SM + 2 mass fract. of stearic acid	27.3	26.2	24.7	21.4	0
	22.1	21.9	21.0	18.0	6
	20.4	20.6	20.1	17.2	12
	21.1	19.5	19.1	17.0	18
БНКС-28 АМН BNKS-28 AMN	34.4	33.9	32.4	30.2	0
	28.5	25.1	24.8	23.5	6
	34.7	34.1	32.8	30.4	12
	34.5	34.2	32.4	29.9	18
БНКС-28 АМН + 1 мас. ч. канифоли BNKS-28 AMN + 1 mass fract. of rosin	30.2	29.3	28.5	26.9	0
	32.0	31.2	29.8	27.6	6
	35.6	34.0	32.4	29.4	12
	36.8	35.1	33.3	32.1	18

Таблица 2. Окончание  
Table 2. Continued

Состав образцов Samples composition	СПЭ*, мДж/м <sup>2</sup> SFE,* mJ/m <sup>2</sup>				Время действия температуры, ч Temperature duration, h
	Время после очистки поверхности, ч Time after surface cleaning, h				
	0	1	3	24	
БНКС-28 АМН + 2 мас. ч. канифоли BNKS-28 AMN + 2 mass fract. of rosin	31.9	30.2	27.8	24.4	0
	32.4	31.5	30.9	30.5	6
	34.8	33.2	31.6	29.7	12
	40.9	40.3	39.4	38.4	18
БНКС-28 АМН + 1 мас. ч. стеариновой кислоты BNKS-28 AMN + 1 mass fract. of stearic acid	31.8	31.0	30.6	30.4	0
	25.5	25.0	24.5	23.9	6
	29.8	29.7	29.5	28.0	12
	28.1	27.6	25.9	24.6	18
БНКС-28 АМН + 2 мас. ч. стеариновой кислоты BNKS-28 AMN + 2 mass fract. of stearic acid	31.5	31.3	30.8	29.4	0
	25.0	24.6	23.9	23.5	6
	31.5	30.9	30.2	29.6	12
	30.3	28.6	27.1	24.4	18

\*СПЭ образцов, определенная по методу ОВРК.

\*Surface free energy determined by Owens, Wendt, Rabel, and Kaelble method.

Анализ представленных результатов позволяет сделать вывод о том, что для резины на основе «чистого» каучука СКН-26 СМ с увеличением содержания стеариновой кислоты и канифоли СПЭ снижается, вероятно, вследствие миграции ПАВ на поверхность образцов, причем влияние стеариновой кислоты более существенно.

Для резины на основе БНКС-28 АМН при введении ПАВ так же происходит снижение СПЭ, но в данном случае больший эффект проявляется при введении канифоли. Возможно, смоляные кислоты, входящие в состав канифоли взаимодействуют с солями двухвалентных металлов, оставшимися в системе после коагуляции, образуя соли двухвалентных металлов смоляных кислот с более ярко выраженными поверхностно-активными свойствами.

Во всех случаях через 24 ч с момента очистки указанные тенденции для соответствующих образцов сохраняются, но влияние вводимых ПАВ становится менее существенным.

Для расширения представлений о роли стеариновой кислоты и канифоли в формировании свойств эластомерных материалов на основе БНК проведено исследование влияния условий ускоренного старения на поверхностную энергию образцов резин на основе БНК без ПАВ и содержащих 1 или 2 мас. ч. канифоли или стеариновой кислоты. Образцы подвергались ускоренному старению<sup>6</sup> при температуре 100 °С в течение 6, 12 и 18 ч (табл. 2).

Для всех образцов резин зависимость критического поверхностного натяжения является нелинейной и проходит через экстремум. Указанная тенденция в основном сохраняется и через 24 ч после очистки поверхности.

<sup>6</sup> ГОСТ ISO 188-2013. Межгосударственный стандарт резина и термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость. М.: Стандартинформ, 2014. [GOST ISO 188-2013. Interstate Standard. Vulcanized rubber and thermoplastics. Accelerated ageing and heat resistance tests. Moscow: Standartinform; 2014 (in Russ.).]

Анализ зависимости критического поверхностного натяжения от времени термостарения для образцов резин на основе СКН-26 СМ, свидетельствует о том, что для образцов, содержащих ПАВ (канифоль или стеариновую кислоту), с ростом времени термостарения СПЭ незначительно снижается, в то время как для образца без ПАВ, она растет.

Для образцов резин на основе БНКС-28 АМН в большинстве случаев влияние термостарения на поверхностные свойства наименее выражено.

Подобные результаты можно объяснить сложными физико-химическими процессами, протекающими в эластомерном материале при действии повышенной температуры. В таких условиях активно проходят процессы окисления, сопровождающиеся образованием полярных групп, свободных радикалов, промежуточных продуктов, в частности, являющихся ингибиторами окисления. При нагревании в резинах могут образовываться вещества, несовместимые с каучуком, которые могут мигрировать на поверхность. Комплекс изменений, происходящих в полимере при нагревании, приводит к изменению структуры полимерной матрицы в целом и существенно сказывается на поверхностных свойствах. С увеличением времени, прошедшего с момента очистки, так же, как и для образцов, не подвергавшихся воздействию температуры, критическое поверхностное натяжение

снижается в результате стремления системы к равновесному состоянию.

В представленных выше результатах исследований было показано, что резины на основе БНК, отличающихся способами получения и содержанием технологических добавок, обладают разными поверхностными свойствами, поэтому логично было предположить, что факторы, влияющие на поверхностные свойства, окажут влияние и на физико-механические свойства вулканизатов.

Как показывает анализ литературных данных [6, 7, 11, 16], системы эмульгатор – коагулирующий агент, используемые при синтезе БНК, влияют на комплекс свойств резиновых смесей и резин. В работе была проведена сопоставительная оценка влияния содержания канифоли и стеариновой кислоты на физико-механические, технические и адгезионные свойства эластомерных материалов. В табл. 3 и 4 представлены результаты испытаний вулканизатов на основе двух марок БНК – БНКС-28 АМН и СКН-26 СМ, обладающих близкими показателями молекулярной массы и отличающихся концентрацией некаучуковых примесей, остающихся в каучуках, промышленно выпускаемых способом эмульсионной полимеризации. Учитывая, что резины на основе БНК рекомендуются для резинотехнических изделий, эксплуатирующихся в условиях повышенных температур, были исследованы вулканизаты, подвергнутые

**Таблица 3.** Влияние природы и содержания технологических добавок на физико-механические и эксплуатационные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильного каучука

**Table 3.** Influence of the kind and content of technological additives on the physical, mechanical, and operational characteristics of rubbers based on nitrile butadiene rubber

Показатели Indicators	Содержание добавок Additives content				
	Без добавки Without additives	Канифоль Rosin		Стеариновая кислота Stearic acid	
		1	2	1	2
<b>БНКС-28 АМН BNKS-28 AMN</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	19.2 ± 2.1	18.3 ± 2.1	18.9 ± 1.9	18.6 ± 1.6	18.1 ± 1.8
Относительное удлинение, % Elongation at break, %	335 ± 30	345 ± 30	410 ± 38	315 ± 25	310 ± 24
Остаточное удлинение, % Residual elongation, %	8.0 ± 0.9	9.0 ± 1.0	14.0 ± 1.5	9.0 ± 0.8	12.0 ± 1.1
Сопротивление раздиру, кН/м Tear resistance, kN/m	23.0 ± 2.2	28.0 ± 2.9	30.0 ± 3.1	31.0 ± 2.7	24.0 ± 2.4
Эластичность по отскоку, % Rebound elasticity, %	19.0 ± 2.0	20.0 ± 2.0	21.0 ± 2.2	19.0 ± 1.8	19.0 ± 1.8
Твердость по Шору, А Shore hardness, A	62.0 ± 5.0	59.0 ± 5.0	60.0 ± 5.2	61.0 ± 5.1	60.0 ± 5.0
Адгезионная прочность, кН/м Adhesion strength, kN/m	2.0 ± 0.22	2.5 ± 0.23	2.8 ± 0.25	1.8 ± 0.16	1.7 ± 0.20

**Таблица 3.** Окончание  
**Table 3.** Continued

Показатели Indicators	Содержание добавок Additives content				
	Без добавки Without additives	Канифоль Rosin		Стеариновая кислота Stearic acid	
		1	2	1	2
<b>СКН-26 СМ SKN-26 SM</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	19.4 ± 2.4	19.4 ± 2.4	20.0 ± 2.7	18.9 ± 2.7	18.7 ± 2.7
Относительное удлинение, % Elongation at break, %	300 ± 28	340 ± 33	380 ± 36	275 ± 25	285 ± 21
Остаточное удлинение, % Residual elongation, %	8.0 ± 0.9	8.0 ± 1.0	8.0 ± 1.1	8.0 ± 0.7	8.0 ± 0.7
Сопrotивление раздиру, кН/м Tear resistance, kN/m	25.0 ± 2.8	23.0 ± 2.8	24.0 ± 2.9	23.0 ± 3.2	23.0 ± 3.0
Эластичность по отскоку, % Rebound elasticity, %	15.0 ± 1.4	14.0 ± 1.4	14.0 ± 1.4	17.0 ± 2.0	16.0 ± 1.8
Твердость по Шору, А Shore hardness, A	63.0 ± 4.4	62 ± 5.0	61.0 ± 5.1	62 ± 5.0	64 ± 5.8
Адгезионная прочность, кН/м Adhesion strength, kN/m	2.5 ± 0.20	3.2 ± 0.26	3.1 ± 0.29	2.2 ± 0.20	2.2 ± 0.21

**Таблица 4.** Влияние природы и содержания технологических добавок на физико-механические и эксплуатационные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, подвергнутых ускоренному старению  
**Table 4.** Influence of the kind and content of technological additives on the physical, mechanical and operational characteristics of rubbers based on nitrile butadiene rubber subjected to accelerated aging

Показатели Indicators	Содержание добавок Additives content				
	Без добавки Without additive	Канифоль Rosin		Стеариновая кислота Stearic acid	
		1	2	1	2
<b>БНКС-28 АМН BNKS-28 AMN</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	21.1 ± 2.0	18.9 ± 1.8	19.5 ± 1.9	20.7 ± 1.9	20.1 ± 2.0
Относительное удлинение, % Elongation at break, %	320 ± 33	330 ± 33	390 ± 38	300 ± 31	290 ± 30
Остаточное удлинение, % Residual elongation, %	7.0 ± 0.7	8.0 ± 0.8	12.0 ± 1.3	8.0 ± 0.7	10.0 ± 0.9
Сопrotивление раздиру, кН/м Tear resistance, MPa	21.0 ± 2.2	25.0 ± 2.7	27.0 ± 2.8	28.0 ± 2.6	22.0 ± 2.0
Эластичность по отскоку, % Rebound elasticity, %	17.0 ± 1.7	18.0 ± 1.9	19.0 ± 1.9	17.0 ± 1.7	18.0 ± 1.7
Твердость по Шору, А Shore hardness, A	64.0 ± 6.5	60.0 ± 6.2	61.0 ± 6.2	64.0 ± 6.3	63.0 ± 6.0

Таблица 4. Окончание  
Table 4. Continued

Показатели Indicators	Содержание добавок Additives content				
	Без добавки Without additive	Канифоль Rosin		Стеариновая кислота Stearic acid	
		1	2	1	2
<b>СКН-26 СМ SKN-26 SM</b>					
Условная прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	21.8 ± 1.7	20.0 ± 1.9	20.6 ± 1.9	21.0 ± 1.9	20.8 ± 1.8
Относительное удлинение, % Relative extension, %	290 ± 23	320 ± 29	360 ± 31	260 ± 23	270 ± 25
Остаточное удлинение, % Elongation at break, %	7.0 ± 0.6	8.0 ± 0.7	8.0 ± 0.7	7.0 ± 0.6	7.0 ± 0.6
Сопротивление раздиру, кН/м Tear resistance, MPa	24.0 ± 1.9	21.0 ± 1.9	22.0 ± 2.0	21.0 ± 1.5	21.0 ± 1.6
Эластичность по отскоку, % Rebound elasticity, %	14.0 ± 1.1	13.0 ± 1.1	13.0 ± 1.2	16.0 ± 1.5	15.0 ± 1.3
Твердость по Шору, А Shore hardness, A	66.0 ± 5.3	63.0 ± 5.5	62.0 ± 5.4	65.0 ± 4.8	67.0 ± 4.9

процедуре ускоренного термоокислительного старения (табл. 4). Кроме того, условия ускоренного старения оказывают существенное влияние на структуру полимерного материала, в результате чего меняются как его поверхностные, так и объемные свойства.

Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что при увеличении содержания канифоли и стеариновой кислоты до 2 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) сохраняется сопоставимый с базовой композицией уровень прочностных показателей. Для вулканизатов на основе БНКС-28 АМН с ростом их концентрации наиболее значительные изменения выявлены по показателям относительного и остаточного удлинения, сопротивления раздиру; для резин на основе СКН-26 СМ – в отношении относительного удлинения, что согласуется с данными [16]. Анализ показателей вулканизатов, подвергнутых процедуре ускоренного старения, демонстрирует сохранение выявленных для исходных резин тенденций изменения упруго-прочностных свойств при введении канифоли и стеариновой кислоты. При этом после старения наблюдается повышение показателей условной прочности при растяжении и твердости вулканизатов. При этом относительное и остаточное удлинения, эластичность и сопротивление раздиру снижаются, что свидетельствует о преобладании процессов структурирования в эластомерных материалах при действии повышенных температур в среде воздуха.

Адгезионные свойства резин оценивали методом расслаивания клеевых соединений, в которых субстраты – вулканизаты на основе БНКС-28 АМН и СКН-26 СМ – склеивали с использованием адгезионной композиции холодного отверждения на основе хлоропренового каучука. Согласно полученным данным (табл. 3) вулканизаты на основе парафинатного каучука во всем диапазоне содержания канифоли и стеариновой кислоты демонстрируют более низкий уровень адгезионных показателей. Является закономерным положительное влияние канифоли на показатель сопротивления расслаиванию образцов клеевых соединений, учитывая способность канифоли повышать клейкость и липкость эластомерных материалов [2]. В то же время при введении стеариновой кислоты адгезионные свойства изученных резин несколько ухудшаются. Отмеченные закономерности изменения адгезионной прочности при повышении концентрации технологических добавок и в зависимости от используемой марки БНК в эластомерных субстратах можно объяснить миграцией данных компонентов на поверхность резин и эффектами межмолекулярного взаимодействия нитрильных групп каучука с молекулами вводимой кислоты и солей жирных кислот, уже содержащихся в БНК. В результате этого снижается доля «свободных» нитрильных групп и полярность поверхности субстратов (табл. 1) и, как следствие, интенсивность физико-химических взаимодействий на границе раздела «клеевая пленка на основе полихлоропрена – резина на основе БНК».

Традиционно высшие карбоновые кислоты и их производные, обладая бифильной природой, используются в составах эластомерных композиций как ингредиенты полифункционального действия. Жирные кислоты и их соли, выступая в роли диспергаторов и мягчителей/пластификаторов, улучшают перерабатываемость композиций и качество распределения ингредиентов резиновой смеси, положительно влияя на комплекс свойств вулканизатов [2]. Как активаторы процесса вулканизации диеновых каучуков серосодержащими вулканизирующими системами они влияют на кинетику процесса вулканизации и структуру вулканизационной сетки, оказывая существенное влияние на комплекс технических свойств резин [2, 3, 5]. Однако известно [17], что механизмы действия активаторов серосодержащей вулканизирующей системы в БНК имеют принципиальные отличия от известных для ненасыщенных неполярных каучуков. Анализ данных (табл. 3 и 4) свидетельствует о значительной роли некаучуковых примесей – солей жирных кислот в БНК, обусловленных условиями их промышленного синтеза, в формировании комплекса свойств эластомерных материалов и требует дополнительного более глубокого изучения с привлечением современных физико-химических методов исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод оценки поверхностных свойств эластомерных материалов на основе БНК позволяет целенаправленно регулировать прочностные и адгезионные свойства вулканизатов, их стойкость к старению путем введения технологически активных добавок. Сопоставление полученных результатов показало, что изменение физико-механических свойств вулканизатов в зависимости от содержания технологических добавок и воздействия температуры сопровождается изменением критического поверхностного

натяжения. Это, как и предполагалось, вызвано миграцией на поверхность низкомолекулярной добавки, что приводит к совокупному изменению как поверхностных, так и объемных свойств эластомерных материалов. В процессе эксплуатации, особенно под влиянием температуры, миграция компонентов усиливается, изменяя состояние поверхности, что можно отслеживать по изменению поверхностной энергии. Накопление определенного количества статистических данных по влиянию ускоренного старения на свойства вулканизатов на основе различных каучуков и изменению критического поверхностного натяжения позволит судить не только об изменении поверхностных свойств, но и физико-механических характеристик резинотехнического изделия и, таким образом, контролировать его состояние в условиях эксплуатации.

## Вклад авторов

**О.А. Дулина** – разработка концепции исследования, постановка и обсуждение результатов эксперимента;

**Е.В. Еськова** – анализ и обработка полученных данных, обсуждение результатов эксперимента;

**А.Д. Тарасенко** – изучение поверхностных свойств образцов, сбор и обработка данных, оформление статьи;

**С.В. Котова** – изучение физико-механических свойств образцов, обсуждение результатов эксперимента.

## Authors' contributions

**O.A. Dulina** – development of the research concept, formulation and discussion of the experiment results;

**E.V. Eskova** – analysis and processing the data obtained, discussion of the experiment results;

**A.D. Tarasenko** – study of surface properties of the samples, data collection and processing, and formatting the text of the article;

**S.V. Kotova** – study of the physical and mechanical properties of samples, discussion of the experiment results.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания: пер. с англ.; под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии; 2010. 617 с. ISBN 978-5-91703-015-9
2. Каучук и резина. Наука и технология: пер. с англ.; под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. Долгопрудный: Интеллект; 2011. 768 с. ISBN 978-5-91559-018-1
3. Гришин Б.С. Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах. Казань: Изд-во КНИТУ; 2012. 142 с. ISBN 978-5-7882-1371-2

## REFERENCES

1. Dick J.S. *Tekhnologiya reziny: Retsepturostroenie i ispytaniya (Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance)*: Shershnev. V.A. (Ed.). transl. from Engl. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2010. 617 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91703-015-9  
[Dick J.S. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. Hanser; 2009. 567 p. ISBN 978-3-44642-1554.]
2. Mark J.E., Erman B., Elrich F.R. (Eds.). *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya (Science and Technology of Rubber)*: transl. from Engl. Dolgoprudnyi: Intellekt; 2011. 768 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91559-018-1

4. Тарасенко А.Д., Дулина О.А., Буканов А.М. Влияние неполимерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства эластомерных композиций. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(5):67–72. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72>
5. Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А. Влияние способа выделения каучука из латекса на свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(4):85–90. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-4-85-90>
6. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Блинов Е.В., Юрьев А.Н., Гадебский Г.А., Щелушкина Н.И., Чеботарева М.В., Решетникова Е.А. Разработка экологически чистых способов выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2010;(3):10–13.
7. Żenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 2007;24(1):37–145.
8. Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволапов П.В., Сви́дерский В.А. Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014;1(6):23–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.20797>
9. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2009;29(4):451–457. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008>
10. Дулина О.А., Абрамова А.Д., Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомерных композитов на основе бутадиен-стирольных каучуков. *Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии)*. 2014;9(3):1–73.
11. Фролова М.А., Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Пospelova Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности. *Наносистемы: физика. химия. математика*. 2011;2(4):120–125.
12. Старостина И.А., Стоянов О.В. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010;(4):58–69.
13. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods. *Appl. Mech. Mater.* 2015;791:259–265. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.791.259>
14. Kłonica M., Kuczmaszewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* 2017;11(1):66–74. <https://doi.org/10.12913/22998624/68800>
15. Дулина О.А., Сви́ридова Е.А., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой. *Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии)*. 2009;4(5):85–86.
16. Евдокимов А.О., Буканов А.М., Люсова Л.Р., Петроградский А.В. Влияние остаточных количеств эмульгатора в бутадиен-нитрильных каучуках на свойства эластомерных материалов. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(5):58–66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66>
17. Захаров Н.Д., Кострыкина Г.И. Некоторые особенности вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1968;10(1):107–113.
- [Mark J.E., Erman B., Elrich F.R. (Eds.). *Science and Technology of Rubber*. Elsevier Academic Press; 2005. 743 p. ISBN 978-0-12464-7862.]
3. Grishin B.S. *Rastvorimost' i diffuziya nizkomolekulyarnykh veshchestv v kauchukakh i elastomernykh kompozitakh (Solubility and diffusion of low-molecular substances in rubbers and elastomeric composites)*. Kazan': KNITU; 2012. 142 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7882-1371-2
4. Tarasenko A.D., Dulina O.A., Bukanov A.M. The effect of non-polymeric components of a rubber mixture on surface properties of elastomer compositions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;3(5):67–72 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72>
5. Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Ilyin A.A. The influence of the method of rubber isolation from latex on the properties of elastomeric materials based on butadiene-nitrile rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(4):85–90 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-4-85-90>
6. Papkov V.N., Gusev Ju.K., Blinov E.V., Jur'ev A.N., Gadebskii G.A., Shhelushkina N.I., Chebotareva M.V., Reshetnikova E.A. Development of environment friendly butadiene-nitrile rubbers (NBR) separation from latex. *Proyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use Elastomers*. 2010;(3):10–13 (in Russ.).
7. Żenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 2007;24(1):37–145.
8. Mironyuk A.V., Pridatko A.V., Sivolapov P.V., Sviderskii V.A. Aspects of polymer surfaces wetting. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii = Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2014;1(6):23–26 (in Russ.). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.20797>
9. Rudawska A., Jacniacka E. Analysis for determining surface free energy uncertainly by the Owens–Wendt method. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2009;29(4):451–457. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008>
10. Dulina O.A., Abramova A.D., Sitnikova D.V., Bukanov A.M. The effect of stearic acid on surface properties of elastomeric compositions based on butadienestyrene rubber. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2014;9(3):71–73 (in Russ.).
11. Frolova M.A., Tutygin A.S., Aizenshtadt A.M., Lesovik V.S., Makhova T.A., Pospelova T.A. Evaluation criteria of energy properties of surface of nanomaterials. *Nanosistemy: fizika. khimiya. matematika = Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2011;2(4):20–125 (in Russ.).
12. Starostina I.A., Stoyanov O.V. Development of methods for assessing the surface acid-base properties of polymer materials. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*. 2010;(4):58–69 (in Russ.).
13. Domińczuk J., Krawczuk A. Comparison of surface free energy calculation methods. *Appl. Mech. Mater.* 2015;791:259–265. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.791.259>
14. Kłonica M., Kuczmaszewski J. Determining the value of surface free energy on the basis of the contact angle. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* 2017;11(1):66–74. <https://doi.org/10.12913/22998624/68800>
15. Dulina O.A., Sviridov E.I., Bukanov A.M. Some especially moisten rubbers of water. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2009;4(5):85–86 (in Russ.).

16. Evdokimov A.O., Bukanov A.M., Lyusova L.R., Petrogradsky A.V. The influence of residue emulsifier amounts on properties of nitrile rubbers and elastomeric materials based on them. *Fine Chemical Technologies*. 2018;13(5):58–66 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66>

17. Zakharov N.D., Kostrykina G.I. Some features of vulcanization of butadienenitrile rubbers. *Polymer Science U.S.S.A.* 1968;10(1):125–132. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(68\)90142-1](https://doi.org/10.1016/0032-3950(68)90142-1)

#### Об авторах:

**Дулина Ольга Анатольевна**, к.х.н., доцент кафедры наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [doa1503991@yandex.ru](mailto:doa1503991@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0002-2990-4447>

**Еськова Евгения Владимировна**, старший преподаватель кафедры наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [eskovae@rambler.ru](mailto:eskovae@rambler.ru). <https://orcid.org/0000-0003-2536-1884>

**Тарасенко Алина Дмитриевна**, ассистент кафедры наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [ad\\_abramova@mail.ru](mailto:ad_abramova@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-5457-0506>

**Котова Светлана Владимировна**, к.т.н., доцент кафедры Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [s.v.kotova@mail.ru](mailto:s.v.kotova@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-7076-4669>

#### About the authors:

**Olga A. Dulina**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [doa1503991@yandex.ru](mailto:doa1503991@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0002-2990-4447>

**Evgeniya V. Eskova**, Senior Lecturer, Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [eskovae@rambler.ru](mailto:eskovae@rambler.ru). <https://orcid.org/0000-0003-2536-1884>

**Alina D. Tarasenko**, Assistant, Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: [ad\\_abramova@mail.ru](mailto:ad_abramova@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-5457-0506>

**Svetlana V. Kotova**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomers Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: [s.v.kotova@mail.ru](mailto:s.v.kotova@mail.ru). <https://orcid.org/0000-0002-7076-4669>

*Поступила: 29.07.2021; получена после доработки: 28.10.2021; принята к опубликованию: 08.04.2022.  
The article was submitted: July 29, 2021; approved after reviewing: October 28, 2021; accepted for publication: April 08, 2022.*