

*С. И. Вольфсон, А. Д. Хасанова\*, Ю. М. Казаков, А. Д. Хусаинов, И. В. Баранец*  
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия*

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД**

*S. I. Vol'fson, A. D. Khasanova\*, Yu. M. Kazakov, A. D. Khusainov, and I. V. Baranets*

## **STRUCTURE AND PROPERTIES OF OIL-AND-PETROL-RESISTANT THERMOPLASTIC VULCANIZATES CONTAINING A MODIFIED TECHNICAL CARBON**

**Keywords:** thermoplastic vulcanizate, nitrile butadiene rubber, ABS plastic, modified carbon black, morphological characteristics

Thermoplastic vulcanizates based on an ABS-plastic and a nitrile butadiene rubber blend filled with fluorinated carbon were considered and their stress–strain properties, resistance to aggressive liquids and thermal-oxidative aging was investigated. Fillers of PKF-MS, PKF-2V and FUP-NK-S grades were used as the modified carbon black. It was found that they increased the stress–strain properties of vulcanizates noticeably. To determine their morphological characteristics, an analytical complex based on a Leica DM-2500 research optical microscope, a high-resolution Leica DFC-420 color digital camera, and a specialized computer station were used. It is concluded that the grade and content of the modified filler are the main factors determining the final morphology and physicomechanical characteristics of the thermoplastic vulcanizate considered.

**Ключевые слова:** вулканизат термопластичный, каучук бутадиен-нитрильный, АБС-пластик, углерод технический модифицированный, характеристики морфологические

Представлены результаты исследования влияния фторсодержащего технического углерода на упругопрочностные характе-

---

\*Автор, с которым следует вести переписку: [alsu\\_danilovna@mail.ru](mailto:alsu_danilovna@mail.ru)  
Corresponding author: [alsu\\_danilovna@mail.ru](mailto:alsu_danilovna@mail.ru)

ристки, стойкость к жидким агрессивным средам и на термоокислительное старение термопластичных вулканизатов, полученных на основе полимерной смеси АБС-пластика с сополимером бутадиена и акрилонитрила. В качестве модифицированного технического углерода использовали наполнители марок ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С, различающиеся способом производства, элементным составом и размером частиц. Дозировка модифицированных углеродных наполнителей варьировалась от 0,7 до 7 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Установлено, что использование в термопластичных вулканизатах модифицированных углеродных наполнителей ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С в дозировке 3, 5 и 0,7 мас. ч. соответственно приводит к повышению деформационно-прочностных и эксплуатационных характеристик. Для определения морфологических характеристик использовали аналитический комплекс на базе исследовательского оптического микроскопа Leica DM-2500, цветной цифровой камеры высокого разрешения марки Leica DFC-420 и специализированной компьютерной станции. Установлено, что наполнители различаются по размеру частиц и агрегатов. Показано, что марка и содержание модифицированного наполнителя являются определяющими факторами для конечной морфологии термопластичного вулканизата и его физико-механических и эксплуатационных характеристик.

## Введение

В последние годы в ряду многокомпонентных полимерных систем широкое развитие получили материалы, относящие к классу термопластичных эластомеров (ТПЭ) [1]. Структура термопластичных эластомеров включает две микроскопические фазы, одна из которых обладает низким модулем упругости и легко деформируется, а вторая — более жесткая, вследствие чего выступает в роли связей между упругоэластичными зонами. Жесткая фаза обуславливает возможность полимера переходить в вязкотекучее состояние, что позволяет осуществлять переработку ТПЭ в результате нагрева выше температуры плавления жесткой фазы на 20—30 °С [2].

Свойства ТПЭ могут быть изменены за счет химического превращения одного из компонентов, что влияет на механизм смешения полимеров. При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов [3, 4]. Среди процессов реакционного смешения наиболее перспективным для промышленного применения является “динамическая” вулканизация, которая позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы вулканизированного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице [1—3]. Образующиеся при “динамической” вулканизации ТПЭ называются термопластичными вулканизатами (ТПВ).

Динамическая вулканизация была впервые описана А. М. Гесслером [5], а затем разработана В. К. Фишером [6], А. Кораном и Р. Пателем [7], а также С. Абду-Сабетом [8]. С помощью динамической вулканизации можно создавать ТПВ на основе смеси гибкоцепных и жесткоцепных полимеров с насыщенными [9, 10] и ненасыщенными [11—15] каучуками. Полученные материалы демонстрируют высокие физико-механические свойства и могут многократно перерабатываться и повторно использоваться [16—19].

Наибольшее распространение получили ТПВ, производимые на основе смеси полиэтилена или полипропилена с олефиновыми или диеновыми каучуками. Однако такие ТПВ обладают низкой стойкостью к углеводородам, что в значительной степени сужает область их применения. Проблему низкой маслобензостойкости можно решить заменой неполярного каучука, входящего в их состав, на полярный. В силу доступности и хорошей стойкости к неполярным жидким углеводородам как нельзя лучше для этого подходит такой полярный полимер, как бутадиен-нитрильный каучук (БНКС). Известна информация по получению ТПВ на основе смеси БНКС, где в качестве термопластичной фазы используется полипропилен или полиэтилен [20—22], но нет данных об использовании в качестве термопластичной фазы АБС-пластика, обладающего не только высокими деформационно-прочностными характеристиками, но еще и стойкостью к смазочным материалам, продуктам нефтепереработки, растворам неорганических солей, кислот и щелочи.

Известно, что для придания полимерным композитным материалам таких свойств, как прочность, твердость, усталостная выносливость, теплостойкость, а также для облегчения переработки и удешевления применяются различные наполнители. Содержание наполнителя в разных композициях варьируется и может достигать более 200 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. Однако в случае ТПВ любой природы введение более 10 мас. ч. наполнителя приводит к резкому падению упругопрочностных характеристик. Поэтому в настоящий момент для улучшения свойств ТПВ применяют химическую модификацию поверхности наполнителя, изменяющую его свойства. На сегодняшний день существует множество исследований влияния модификации поверхности частиц технического углерода, например, олигомерами с набором реакционноспособных групп, обработки длинноцепочечными ненасыщенными жирными кислотами в присутствии дикумил пероксида, прививки винильных мономеров с высокой скоростью, модификации азотсодержащими или кислородосодержащими функциональными группами с подвижным атомом водорода и т.д. [23, 24], но нет исследований влияния модификации технического углерода со фторсодержащими соединениями.

В этой связи цель настоящей работы — исследование влияния модифицированного фторсодержащими соединениями технического углерода (МТУ) на структуру и свойства маслобензостойких термопластичных вулканизатов, получаемых на основе смеси АБС-пластика с сополимером бутадиена и акрилонитрила.

## 1. Экспериментальная часть

Исследовали композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-28) (АО Красноярский завод СК) и АБС-пластик марки 0646 (Нижекамскнефтехим) в соотношении 70/30. Вулканизацию проводили алкилфенолоформальдегидной смолой (АФФС) марки SP-1045.

Оценивали влияние технического углерода марки П-234 и модифицированного технического углерода, предоставленных компанией ООО “ПКФ Альянс”, на свойства термопластичных вулканизатов. В качестве углеродных модифицированных наполнителей использовали

- ПКФ-МС — фторированный углерод  $CF_x$ , где  $x = 0,9—1,0$ ; в его составе есть фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  в количестве не более 0,1 % по массе;
- ПКФ-2В — фторированный углерод  $CF_x$ , где  $x = 0,7—0,9$ ;
- ФУП-НК-С — фторированный углерод  $CF_x$ , где  $x = 0,9—1,1$ .

Для приготовления ТПВ использовали двухстадийный метод смешивания. На первой стадии в Plasti-corder® Lab Station Brabender были приготовлены резиновые смеси при начальной температуре смешения 70 °С и частоте вращения ротора 60 об/мин на основе бутадиен-нитрильного каучука, вулканизирующей системы, наполнителя и других ингредиентов. Интервал дозировок наполнителей 0,7—7 мас. ч.; время смешения 8 мин.

На второй стадии в резиновую смесь вводили АБС-пластик и смешивали при частоте вращения роторов 90 об/мин и начальной температуре смесительной камеры 170 °С. Во время смешения производилась запись изменения крутящего момента и температуры в зависимости от времени смешения. Вследствие диссипативного разогрева при смешении композиций температура к концу процесса достигала 185—195 °С. Далее полученную смесь вакуумировали при 100 °С в течение 2 ч, а затем экструдировали в экструзионной приставке с щелевой головкой шириной 5 см и толщиной 1 мм в температурном интервале 180—210 °С. Из полученных лент вырубали стандартные образцы для физико-механических испытаний.

Разрушающее напряжение при растяжении  $f_t$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_{rel}$  и относительное остаточное удлинение  $\varepsilon_t$  определяли на разрывной машине марки Zwick / Roell Z 2.5 по ISO 37—2013 при скорости перемещения зажимов разрывной машины 500 мм/мин; сопротивление раздиру  $T_s$  определяли на разрывной машине марки Zwick / Roell Z 2.5 согласно ISO 34—79; твердость по Шору А определяли согласно ISO 7619-1—2009; эластичность по отскоку определяли по ISO 4662:2017 на приборе типа Шоба.

Устойчивость ТПВ к воздействию агрессивных сред оценивали в соответствии с ISO 1817—2009, а термическое старение проводили по ускоренной методике в соответствии с ISO 188—2013. Коэффициент сохранения свойств рассчитывали по формуле

$$K = f'_t \varepsilon'_{rel} T'_s / (f_t \varepsilon_{rel} T_s)$$

где  $f_t$ ,  $\varepsilon_{rel}$ ,  $T_s$  и  $f'_t$ ,  $\varepsilon'_{rel}$ ,  $T'_s$  — прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве и сопротивление раздиру образцов ТПВ до и после воздействия агрессивных сред соответственно.

За результат испытания принимали среднеарифметическое значение показателя трех испытанных образцов.

Исследования термической стабильности образцов проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе Q-500 TA в динамическом режиме в соответствии с ISO 11358-1—2014.

Условия проведения ТГА: температурный интервал от 24 до 350 °С; скорость нагрева 3 °С/мин.

Для определения морфологических характеристик использовали аналитический комплекс: исследовательский оптический микроскоп Leica DM-2500, цветную цифровую камеру высокого разрешения марки Leica DFC-420 и специализированную компьютерную станцию. Тонкие слои и срезы образцов, помещенные между предметным и покровным стеклами, исследовали в естественном и поляризованном свете, в режиме “живое видео”, на просвет, в диапазоне длин волн от 200 до 1200 нм (включающих ближний ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазон излучений). Срезы (не менее 10 срезов для каждого образца из разных мест материала) получены с помощью ультрамикротомы марки Leica CM 1510S. С целью получения максимально полной информации применяли следующие режимы микроскопического контрастирования: светлое поле, фазовый контраст, скрещенные николи, дифференциально-интерференционный контраст [25]. Захват, архивирование и количественную обработку изображений осуществляли с помощью программного обеспечения Leica Application Suite.

## 2. Результаты исследований

### 2.1. Физико-механические и эксплуатационные свойства ТПВ.

Результаты оценки некоторых физико-механических свойств термопластичного вулканизата с использованием различного технического углерода, полученного при соотношении полимерных компонентов АБС-пластик/БНКС =30/70, представлены на рис. 1. Как видно из данных рисунка, введение 3, 5 и 0.7 мас. ч. наполнителей ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С соответственно приводит к увеличению прочности при разрыве на 14—17 %, относительного удлинения при разрыве — на 15—30 %, сопротивления раздиру — на 19—60 % по сравнению с образцом без наполнителя. Снижение прочностных характеристик при введении большего количества наполнителя связано, по-видимому, с тем, что при экструзии материала появлялись поры, что может быть обусловлено образованием летучих соединений под действием температуры и механических напряжений. Как и следовало ожидать, добавление технического углерода марки П-234 приводит к снижению упругопрочностных свойств ТПВ (см. рис. 1), в связи с чем дальнейшее исследование ТПВ с добавлением технического углерода П-234 не проводили.

В процессе эксплуатации изделия из полимерных конструкционных материалов подвергаются воздействию окружающей среды в зависимости от условий работы (термоокисления и агрессивной среды), что приводит к старению полимерного материала, негативно влияющему на свойства изделий.

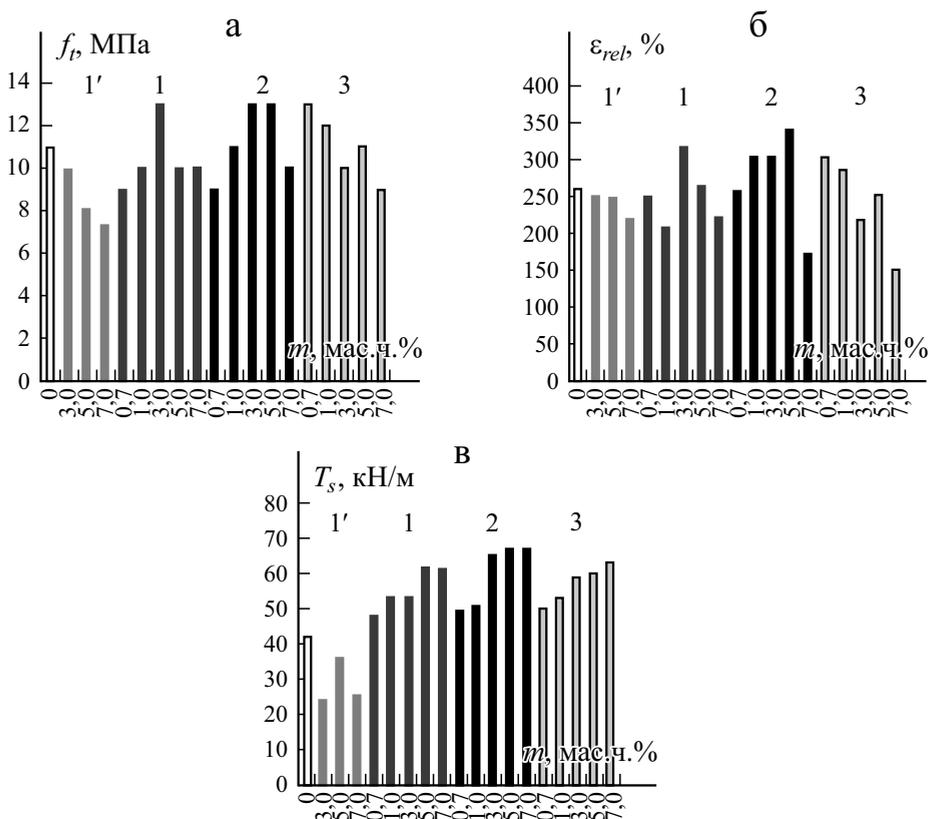


Рис. 1. Влияние технического углерода П-234 (1') и модифицированного технического углерода ПКФ-МС (1), ПКФ-2В (2) и ФУП-НК-С (3) на упругопрочностные свойства ТПВ  $f_t$  (а);  $\epsilon_{rel}$  (б);  $T_s$  (в) в зависимости от массового содержания наполнителя  $m$ . □ — без наполнителя.

Значения коэффициента сохранения  $K$  деформационно-прочностных свойств композитов после воздействия стандартного масла СЖР-1, моторного масла, гидравлического масла при  $T = 23$  и  $120$  °С и бензина при  $T = 23$  °С в течение 72 ч приведены в табл. 1.

Согласно результатам, приведенным в табл. 1, наблюдается приемлемый уровень сохранения свойств ТПВ после воздействия бензина и масел при разных температурах. Лучшие результаты имеют ТПВ с оптимальным содержанием модифицированного технического углерода: ПКФ-МС — 3 мас. ч., ПКФ-2В — 5 мас. ч., ФУП-НК-С — 0,7 мас. ч.

Была оценена устойчивость полученных образцов к термоокислительному старению. Изменение основных показателей после термоокислительного старения при  $T = 70$  и  $120$  °С в течение 72 ч проиллюстрировано на рис. 2. Данные рисунка свидетельствуют о высоком уровне устойчивости термопластичного вулканизата к старению при

Табл. 1

## Деформационно-прочностные свойства ТПВ после воздействия жидких агрессивных сред

Наполнитель	$m$ , мас. ч.	Коэффициент сохранения $K$ , усл. ед.					
		$f_t$		$\varepsilon_{rel}$		$T_s$	
		23°C	120 °C	23°C	120 °C	23°C	120 °C
1	2	3	4	5	6	7	8
Гидравлическое масло							
Незаполненный		0,80	0,63	0,71	0,61	0,92	0,74
ПКФ-МС	0,7	0,78	0,56	0,72	0,63	1,08	0,79
	1,0	0,90	0,70	1,20	0,69	1,06	0,81
	<b>3,0</b>	<b>1,10</b>	<b>1,00</b>	<b>1,35</b>	<b>1,00</b>	<b>1,09</b>	<b>0,85</b>
	5,0	1,00	0,62	1,28	0,76	0,94	0,77
	7,0	1,00	0,60	0,88	0,57	1,02	0,69
ПКФ-2В	0,7	0,85	0,62	0,66	0,48	1,03	0,84
	1,0	1,09	0,73	0,92	0,75	1,08	0,82
	3,0	1,08	0,69	1,02	0,88	1,06	0,80
	<b>5,0</b>	<b>1,33</b>	<b>0,89</b>	<b>1,12</b>	<b>1,04</b>	<b>1,14</b>	<b>0,85</b>
	7,0	1,00	0,60	0,94	0,51	0,96	0,72
ФУП-НК-С	<b>0,7</b>	<b>1,11</b>	<b>0,91</b>	<b>1,25</b>	<b>0,75</b>	<b>1,06</b>	<b>0,82</b>
	1,0	1,00	0,70	1,24	0,62	1,06	0,81
	3,0	1,00	0,75	1,00	0,62	1,00	0,73
	5,0	1,00	0,78	0,99	0,74	1,05	0,75
	7,0	0,75	0,54	0,92	0,55	1,03	0,75
Стандартное масло СЖР-1							
Незаполненный		0,71	0,64	0,73	0,7	0,95	0,88
ПКФ-МС	0,7	0,77	0,77	0,78	0,7	1,11	0,94
	1,0	1,00	0,80	0,96	0,7	1,17	0,91
	<b>3,0</b>	<b>1,11</b>	<b>0,89</b>	<b>1,11</b>	<b>0,7</b>	<b>1,17</b>	<b>0,92</b>
	5,0	1,10	0,90	1,00	0,5	0,98	0,94
	7,0	0,80	0,70	0,84	0,6	0,93	0,82
ПКФ-2В	0,7	1,00	0,55	0,85	0,5	0,97	0,94
	1,0	1,09	0,62	0,95	0,3	1,04	0,96
	3,0	1,10	0,77	1,13	0,4	1,00	0,91
	<b>5,0</b>	<b>1,22</b>	<b>1,11</b>	<b>1,34</b>	<b>0,9</b>	<b>1,06</b>	<b>0,93</b>
	7,0	1,00	0,70	0,99	0,5	0,90	0,72
ФУП-НК-С	<b>0,7</b>	<b>1,22</b>	<b>0,89</b>	<b>1,38</b>	<b>0,7</b>	<b>1,10</b>	<b>0,92</b>
	1,0	1,00	0,70	1,04	0,5	1,02	0,87
	3,0	0,67	0,75	0,53	0,5	0,86	0,81
	5,0	0,82	0,73	0,75	0,4	0,82	0,78
	7,0	0,92	0,77	0,61	0,8	0,84	0,78

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Моторное масло Shell supper glade 0w40							
Ненаполненный		0,75	0,73	0,88	0,81	1,07	0,93
ПКФ-МС	0,7	0,78	0,78	0,86	0,74	1,06	0,98
	1,0	0,85	0,90	0,96	0,83	1,11	1,00
	<b>3,0</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,17</b>	<b>0,85</b>	<b>1,17</b>	<b>0,96</b>
	5,0	0,85	0,85	1,07	0,77	1,00	0,94
	7,0	0,9	0,90	1,00	0,71	1,07	0,92
ПКФ-2В	0,7	0,85	0,64	0,78	0,95	1,22	0,94
	1,0	0,91	0,85	0,81	0,97	1,08	0,96
	3,0	0,92	0,85	1,07	1,04	1,00	0,95
	<b>5,0</b>	<b>1,11</b>	<b>1,01</b>	<b>1,21</b>	<b>1,02</b>	<b>1,18</b>	<b>0,94</b>
	7,0	1,10	0,80	1,02	0,78	0,93	0,88
ФУП-НК-С	<b>0,7</b>	<b>1,11</b>	<b>0,92</b>	<b>1,46</b>	<b>1,03</b>	<b>1,12</b>	<b>1,04</b>
	1,0	1,00	0,90	1,09	1,00	1,06	0,94
	3,0	0,75	0,77	0,88	0,76	0,98	0,92
	5,0	1,09	0,73	1,15	0,69	1,03	0,93
	7,0	0,92	0,78	0,93	0,72	0,95	0,83
Бензин АИ-92							
Ненаполненный		0,55		0,74		0,5	
ПКФ-МС	0,7	0,67		0,77		0,52	
	1,0	0,50		0,85		0,62	
	<b>3,0</b>	<b>0,90</b>		<b>0,93</b>		<b>0,68</b>	
	5,0	0,77		0,54		0,68	
	7,0	0,50		0,26		0,66	
ПКФ-2В	0,7	0,54		0,60		0,67	
	1,0	0,55		0,83		0,71	
	3,0	0,80		0,91		0,72	
	<b>5,0</b>	<b>0,89</b>		<b>1,10</b>		<b>0,78</b>	
	7,0	0,62		0,74		0,61	
ФУП-НК-С	<b>0,7</b>	<b>0,70</b>		<b>0,97</b>		<b>0,66</b>	
	1,0	0,62		0,96		0,64	
	3,0	0,58		0,75		0,66	
	5,0	0,45		0,65		0,60	
	7,0	0,67		0,73		0,51	

оптимальном содержании модифицированного технического углерода: ПКФ-МС — 3 мас. ч., ПКФ-2В — 5 мас. ч., ФУП-НК-С — 0,7 мас. ч.

Введение модифицированного технического углерода также предполагало улучшение термических свойств полимерных композитов, что и подтвердили результаты термогравиметрического анализа композиций,

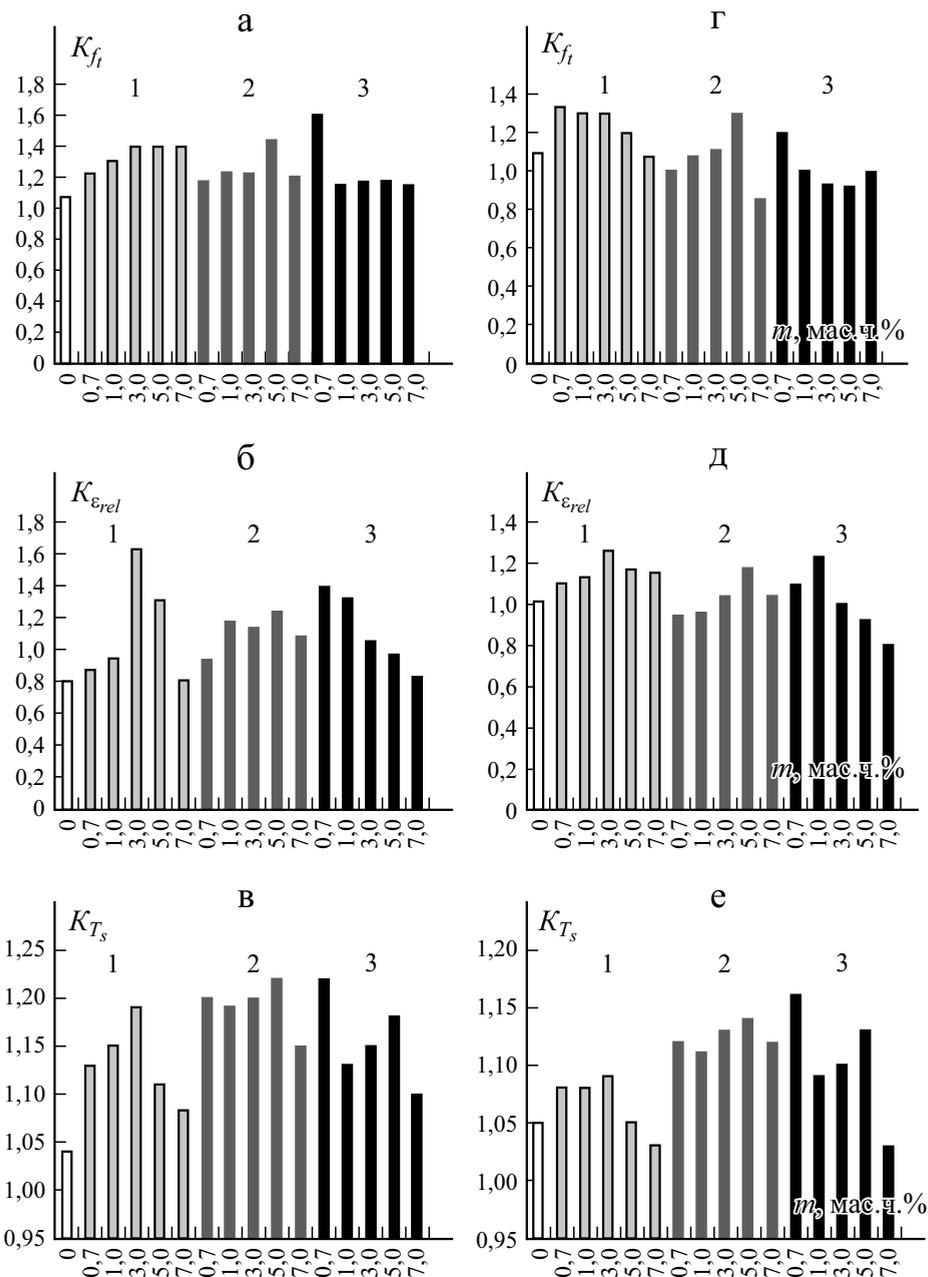


Рис. 2. Влияние наполнителей ПКФ-МС (1), ПКФ-2В (2) и ФУП-НК-С (3) на свойства ТПВ после термоокислительного старения при  $T = 70$  (а–в) и  $120$  °С (г–е).

$K$  — коэффициент сохранения. □ — без наполнителя.

позволяющего зафиксировать температуры, при которых происходит уменьшение массы образцов на 5, 10 и 50 % (табл. 2).

Табл. 2

## Результаты ТГА для образцов ТПВ, содержащих МТУ

Наполнитель	m, мас. ч.	Температура, при которой происходит уменьшение массы образца, °С		
		на 5 %	на 10 %	на 50 %
Ненаполненный		320	356	415
ПКФ-МС	0,7	320	360	420
	1,0	329	372	422
	3,0	346	381	431
	5,0	344	376	428
	7,0	340	370	420
ПКФ-2В	0,7	322	364	415
	1,0	323	369	420
	3,0	330	376	420
	5,0	338	388	431
	7,0	330	382	430
ФУП-НК-С	0,7	350	375	425
	1,0	355	379	436
	3,0	357	386	440
	5,0	362	374	425
	7,0	356	370	418

Введение МТУ в ТПВ в оптимальном количестве позволяет повысить температуру начала деструкции на 24, 18 и 30 °С соответственно для ТПВ с ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С

Таким образом, установлено, что использование в ТПВ наполнителей ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С с содержанием 3, 5 и 0,7 мас. ч. соответственно приводит к повышению упругопрочностных свойств, термостойкости и стойкости к жидким агрессивным средам. При этом, если сравнивать наполнители между собой, то можно заметить что наилучшими эксплуатационными свойствами обладает ТПВ с содержанием МТУ ПКФ-2В 5 мас. ч. Для объяснения полученных данных представлялось необходимым изучить морфологию синтезированных ТПВ, поскольку физико-механические свойства существенным образом зависят от их морфологии.

**2.2. Морфология исходных полимеров.** На рис. 3—*a* приведена типичная микрофотография, отражающая характерную надмолекулярную организацию макромолекул образца бутадиен-нитрильного каучука в виде чередующихся флуктуаций оптической плотности с диффузными границами и диаметром от 400 до 900 нм. Учитывая особенности поглощения света в ультрафиолете и видимой области [26], можно предположить, что сферические диффузные кластеры с меньшей оптической плотностью обусловлены взаимодействием нитрильных групп макромолекул бутадиен-нитрильного каучука.

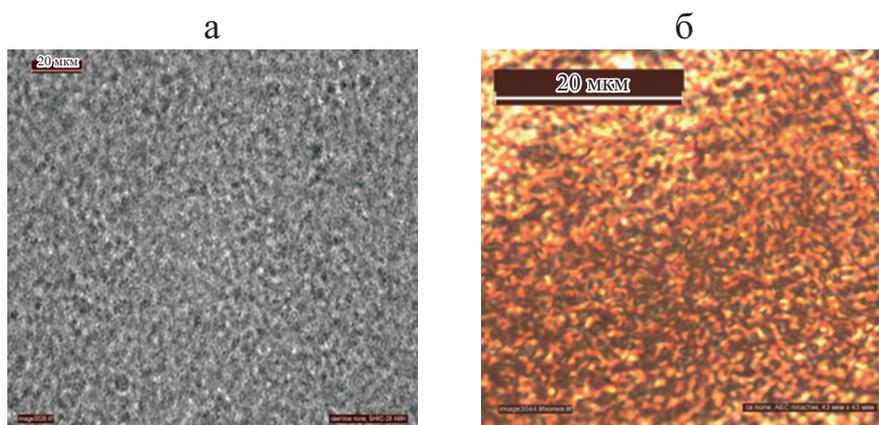


Рис. 3. Микрофотографии бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28АМН (а) и АБС-пластика (б), полученные в режиме “светлое поле”.

Надмолекулярная организация АБС-пластика — ударопрочного термопластичного материала, содержащего акрилонитрил, бутадиен и стирол, — имеет доменный характер (рис. 3—б). Исследование срезов АБС-пластика в режиме “светлое поле” указывает на локальное варьирование концентрационного сополимерного состава АБС-пластика. Диаметр “зеленых” кластеров (обогащенных предположительно акрилонитрилом) варьируется от 200 до 400 нм. Весь материал АБС-пластика состоит из кластеров, обладающих двулучепреломлением, что указывает на упорядоченное расположение сегментов макромолекул внутри каждого кластера. Интенсивность двулучепреломления (и, следовательно, степень упорядоченности макромолекул, расположенных в сферических кластерах) варьируется от кластера к кластеру. Подобная структурная организация, вероятно, является следствием группирования однородных по химическому составу сегментов макромолекул при формировании АБС-пластика.

**2.3. Морфология наполнителей.** На рис. 4 представлены типичные микрофотографии частиц порошков фторированных углеродных наполнителей ПКФ-МС, ПКФ-2В, ФУП-НК-С. Установлено, что форма частиц близка к сферической либо эллиптической. Исследование наполнителей в поляризованном свете позволило обнаружить дисперсионное окрашивание оболочек на поверхности частиц, агрегатов, агломератов порошков, указывающее на различия в химической природе [26].

Наполнители различаются по:

- полидисперсности частиц порошка — диапазон размеров 0,4—1,76 мкм (ПКФ-МС), 0,3—0,7 мкм (ПКФ-2В), 0,4—1,0 мкм (ФУП-НК-С);
- агрегативности — максимальный размер агрегатов ПКФ-МС — 4,2 мкм, ПКФ-2В — 3,9 мкм, ФУП-НК-С — 8,2 мкм;
- толщине дисперсионно окрашенных оболочек (возникших, вероятно, в результате фторирования углеродных наполнителей) вокруг частиц, агрегатов, агломератов: диапазон толщин оболочек ПКФ-МС 90—210 нм,

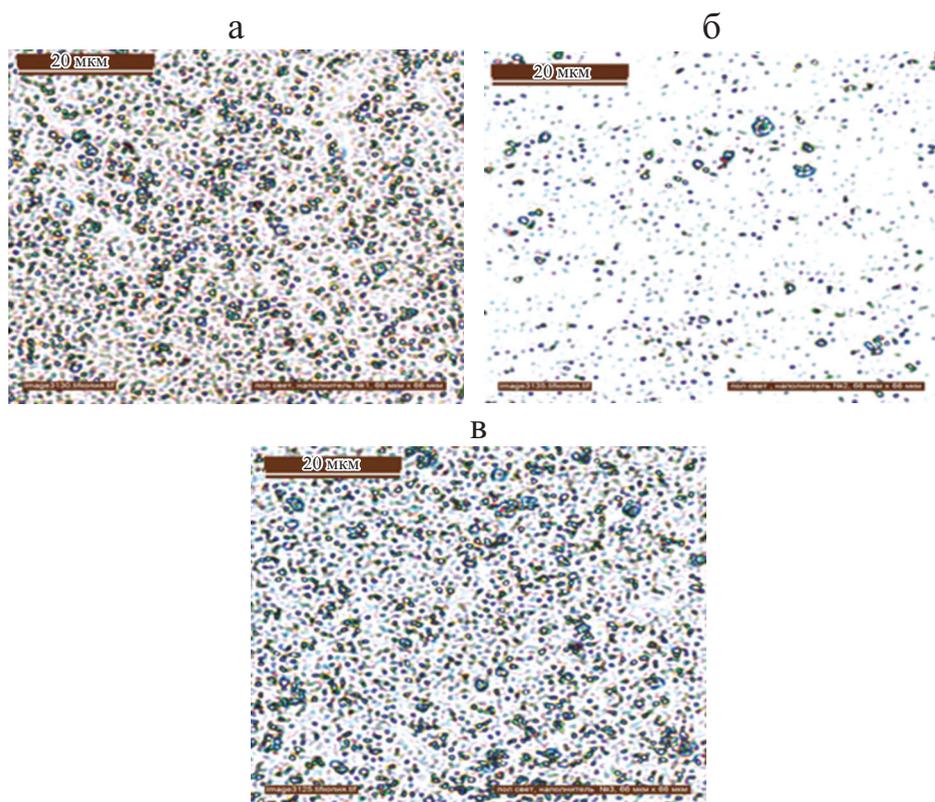


Рис. 4. Микрофотографии частиц наполнителей ПКФ-МС (а); ПКФ-2В (б); ФУП-НК-С (в), полученные в поляризованном свете.

ПКФ-2В — 90—260 нм, ФУП-НК-С — 70—240 нм. Необходимо отметить, что варьирование толщины оболочки нередко наблюдается вдоль границы одной и той же частицы порошка (см. рис.4).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наполнитель ПКФ-2В обладает минимальной полидисперсностью частиц и долей агрегатов по сравнению с другими наполнителями, что, скорее всего, и способствует более высоким эксплуатационным свойствам ТПВ.

**2.4. Морфология термопластичного вулканизата.** Надмолекулярная структура контрольного термопластичного вулканизата (не содержащего наполнителей) представлена на рис. 5—а. Установлен высокий уровень диспергирования компонентов термопластичного вулканизата: диаметр “зеленых” кластеров варьируется от 190 до 510 нм, что близко размеру подобных структур в исходном АБС-пластике. Вулканизат не обладает двулучепреломлением — в ходе исследования в режиме “скрещенные николи” сигнала не обнаружили (“черный экран”). При этом имеют место области без резких границ раздела с повышенной плотностью упаковки надмолекулярных структур термопластичного вулканизата. Размеры таких зон варьируются от 3,3 до 13,7 мкм.

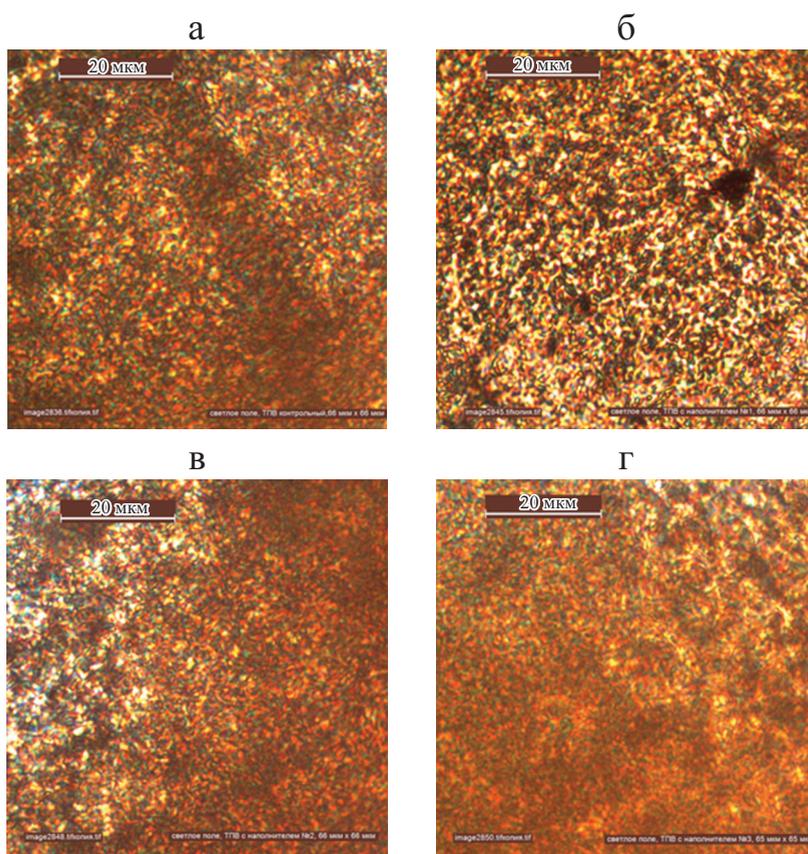


Рис. 5. Микрофотографии термопластичных вулканизатов, полученные в режиме “светлое поле”, без наполнителя (а) и при  $t = 3$  мас. ч. ПКФ-МС (б); 5 мас. ч. ПКФ-2В (в); 0,7 мас. ч. ФУП-НК-С (г).

Исследование срезов термопластичного вулканизата с наполнителем ПКФ-МС показало, что данный наполнитель недостаточно хорошо диспергируется в объеме материала. Обнаружены области, обогащенные наполнителем, с размерами от 3 до 12 мкм. Полидисперсность термопластичного вулканизата существенно не изменилась. Диаметр “зеленых” кластеров варьируется от 320 до 580 нм. Типичная микрофотография термопластичного вулканизата, содержащая 3 мас. ч. наполнителя ПКФ-МС представлена на рис. 5—б.

Введение в рецептуру термопластичного вулканизата 5 мас. ч. наполнителя ПКФ-2В сопровождается повышением однородности надмолекулярной организации вулканизата. Обнаружен рост диффузности границ надмолекулярных структур при сохранении их дисперсности: диаметр “зеленых” кластеров варьируется от 340 до 530 нм. Размер областей локального повышения плотности упаковки надмолекулярных структур термопластичного вулканизата данного состава колеблется от 2,0 до 6,8 мкм (рис. 5—в), что меньше, чем в контрольном образце.

Распределение 0,7 мас. ч. наполнителя ФУП-НК-С в термопластичном вулканизате более равномерно, чем наполнителя ПКФ-МС: размер областей, обогащенных наполнителем, варьируется от 1,0 до 1,5 мкм. При этом зоны с более плотным расположением надмолекулярных структур термопластичных вулканизатов имеют размеры от 1,3 до 8,0 мкм. Диаметр “зеленых” кластеров варьируется от 170 до 510 нм [27].

## Выводы

Таким образом, в ходе исследований было выявлено, что

— использование в ТПВ 3, 5 и 0,7 мас. ч. модифицированных фтор-содержащих углеродных наполнителей ПКФ-МС, ПКФ-2В и ФУП-НК-С соответственно приводит к повышению физико-механических и эксплуатационных свойств термопластичных вулканизатов, полученных на основе АБС-пластика и бутадиен-нитрильного каучука;

— диффузные надмолекулярные структуры исходного каучука практически не вносят дополнительной гетерогенности при формировании надмолекулярной организации термопластичного вулканизата;

— развитая микрофазовая структура АБС-пластика сохраняется при формировании надмолекулярной структуры термопластичного вулканизата;

— наполнители различаются как по дисперсности, так и по степени фторирования углеродных частиц, что проявляется в уровне их адсорбционной активности;

— влияние вида и содержания наполнителя является определяющим для конечной морфологии и свойств термопластичного вулканизата.

Измерения проведены на приборах ЦКП “Нанотехнологии и наноматериалы”.

*Конфликт интересов.* Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. — Долгопрудный: Изд. Дом “Интеллект”, 2011. — 768 с.
2. Вольфсон С. И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. — М.: Наука, 2004. — 173 с.
3. Прут Э. В., Зеленский А. Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 1. — С. 72—87.
4. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент. — М.: Наука, 2008. — 380 с.
5. Пат. 3037954 США. C08L21/00. Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber / A. M. Gessler, J. W. Haslett. — Заявитель и патентообладатель — Exxon Mobil Research and Engineering Co. — Заявлено 15.12.1958; Опубл. 05.06.1962. — 3 с.

6. Пат. 3758643 США. IPC: C08f29/12, C08f37/18. Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic / W. K. Fischer. — Заявитель и патентообладатель — Uniroyal Inc. New York. — Заявлено 20.01.1971; Оpubл. 11.09.1973. — 3 с.

7. *Coran A. Y., Patel R.* Nitrile Rubber polyolefin blends with technological compatibility // Rubber Chem. Technol. — 1983. — Vol. 56, No. 5. — P. 1044—1060.

8. *Abdou-Sabet S., Paydak R.C., Rader C.P.* Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers // Rubber Chem. Technol. — 1996. — Vol. 69. — P. 476—494..

9. Пат. 2012120253 РФ. Марка гидрированного вулканизата для улучшения высокотемпературных свойств / Т. Л. М. Фрага, Г. Э. Алонсо. — Заявитель и патентообладатель — Динасол Эластомерос, С.А. — Заявлено 16.10.2009; Оpubл. 27.11.2013, Бюл. N 23. 3 с.

10. Пат. 8648145 США. C08L77/00. Thermoplastic elastomer vulcanizate and process for preparing same / N. Garois, P. Sonntag, S. Hong, Gr. Martin, D. Galpin. — Заявитель и патентообладатель — Hutchinson SA. — Заявлено 11.02.2014; Оpubл. 11.02.2014.

11. Пат. 9006332 США. C08L23/10. Weatherable and flame-resistant thermoplastic vulcanizates and methods for making them / I. R. H. Kerstetter, K. D. Caton, E. J. Blok, E. R. Uhl. — Заявитель и патентообладатель — ExxonMobil Chemical Patents Inc. — Заявлено 08.03.2012; Оpubл. 14.04.2015. — 3 с.

12. Пат. 8076416 США. C08L23 / 10. Thermoplastic vulcanizates and their use / M. D. Ellul. — Заявитель и патентообладатель — ExxonMobil Chemical Patents Inc. — Заявлено 04.02.2005; Оpubл. 13.12.2011. — 3 с.

13. Пат. 7579408 США. C08L23/06. Thermoplastic vulcanizate comprising inter-polymers of ethylene/ $\alpha$ -olefins / K. L. Walton, Y. W. Cheung, M. M. Hughes, G.L. Rath. — Заявитель и патентообладатель — Dow Global Technologies LLC. — Заявлено 15.03.2006; Оpubл. 25.08.2009. — 3 с.

14. Пат. 20130102721 США. C08L47/00. Thermoplastic vulcanizate composition / M. D. Ellul, P. S. Ravishankar, J. C. Paul, E. Mc Daniel. — Заявитель и патентообладатель — ExxonMobil Chemical Patents Inc. — Заявлено 13.04.2013; Оpubл. 15.05.2012.

15. Пат. 7935763 США. A01N25/10. Thermoplastic vulcanizate compositions having improved extrusion performance and methods of formation thereof / O. Chung, T.O. Eugene, R. Uhl. — Заявитель и патентообладатель — ExxonMobil Chemical Patents Inc. — Заявлено 11.10.2006; Оpubл. 05.03.2011.

16. *Вольфсон С. И., Никифоров А. А.* Использование цинк-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов в качестве нанонаполнителей динамически вулканизированных термоэластопластов // Журн. прикл. химии. — 2020. — Т. 93, № 8. — С. 1145—1149.

17. *Нигматуллина А. И., Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Крылова С. В.* Оценка совместимости наночастиц органоглины с компонентами динамических термоэластопластов на основе полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков // Вестн. Казан. технолог. ун-та. — 2009. — № 6. — С. 204—207.

18. *Коновалова Т. В., Юловская В. Д., Серенко О. А.* Влияние природы каучука на свойства динамических термоэластопластов // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. — 2010. — Т. 5, № 5. — С. 97—101.

19. *Карпов А. Г., Заикин А. Е., Бикмуллин Р. С.* Влияние привитого сополимера на межфазное взаимодействие в смеси полипропилен—нитрильный каучук // Вестн. Казан. технолог. ун-та. — 2008. — №4. — С. 72—76.

20. *Мединцева Т. И., Купцов С. А., Сергеев А. И., Прут Э. В.* Влияние состава вулканизирующей системы на структуру и свойства динамически вулканизированных смесей изотактического полипропилена и этиленпропиленового эластомера // Высокмолекуляр. соединения. — 2006. — Т. 48, № 9. — С. 1616—1627.

21. Карпов А. Г., Заикин А. Е., Бикмуллин Р. С. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения // Вестн. Казан. технолог. ун-та. — 2008. — Т. 11, № 5. — С. 124—129.

22. Панфилова О. А. Структура и свойства термопластичных вулканизатов на основе полипропилена и комбинации изопренового и бутадиен-нитрильного каучуков: Дис ... канд. техн. наук. — Казань, 2017. — 123 с.

23. Набиуллин Р. Р. Получение маслостойких термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полиолефинов методом динамической вулканизации: Дис ... канд. техн. наук. — Казань, 2000. — 137 с.

24. Сагдеева Э. Г. Получение динамических термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильных каучуков и олиолефинов с использованием модифицированного технического углерода: Дис ... канд. техн. наук. — Казань, 2003. — 134 с.

25. Пантелеев В. Г., Егорова О. В., Клыкова Е. И. Компьютерная микроскопия. — М.: Техносфера, 2005. — 303 с.

26. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. — М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 438 с.

27. Аблеев Р. И., Баранец И. В., Курлянд С. К. Методы идентификации структурно-морфологической и фазовой организации в трехкомпонентных полимерных системах // VI Всерос. Каргинская конф. “Полимеры-2014”. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2014. — С. 663.

Поступила в редакцию 22.12.2020

Окончательный вариант поступил 10.03.2021

Received Dec. 22, 2020 (March 10, 2021)

---