Структурообразование и термостабильность пространственной сетки в системах ЭПДК/БНК при реакционной модификации

С. В. Рзаева[a,*], Э. Н. Ахмедов[a], Г. М. Керимли[b]

[a]*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, 1010, Азербайджан*
[b]*Университет Игдир, Игдир, 76400, Турция*
[*]*e-mail: sona.rzayeva@asoiu.edu.az*

Поступила в редакцию 17.04.2026
После доработки 20.05.2026
Принята к публикации 09.10.2026

Исследованы закономерности структурообразования и термостабильности пространственной сетки в бинарных эластомерных системах на основе этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДК) и бутадиен-нитрильного каучука (БНК), модифицированных полидиеном и 4,4'-дитиобис-N-фенилмалеимидом. Установлено влияние соотношения компонентов (80:20–60:40) и реакционных добавок на плотность сшивки, гель-фракцию, вязкость и механические свойства. Показано, что увеличение содержания БНК интенсифицирует радикальные процессы и ускоряет формирование трехмерной сеточной структуры. Введение полидиена и малеимидных соединений приводит к росту плотности сшивки и образованию термически устойчивых межмолекулярных узлов, что подтверждается расчетами по уравнению Флори–Ренера. Наиболее устойчивые структурные и эксплуатационные характеристики достигаются при соотношении ЭПДК/БНК = 60:40.

Ключевые слова: эластомерные системы, структурообразование, пространственная сетка, плотность сшивки, радикальные процессы, термостабильность, термоокислительное старение

УДК 678.4:539.12.04:620.17
https://doi.org/10.52577/eom.2026.62.5.39

ВВЕДЕНИЕ

Формирование пространственной сетки в эластомерных материалах представляет собой сложный физико-химический процесс, определяющий их механические, деформационные и термические свойства. Согласно статистической теории сеткообразования [1] и классическим представлениям физики полимеров [2], плотность узлов сшивки определяет механические и термодинамические характеристики пространственной сетки. Плотность и характер межмолекулярных связей обусловливают устойчивость материалов к тепловому воздействию и длительным механическим нагрузкам.

В бинарных эластомерных системах процессы сеткообразования существенно зависят от соотношения компонентов и их реакционной способности, что приводит к изменению архитектуры трехмерной структуры и переходу от слаборазветвленного состояния к формированию непрерывной пространственной сетки.

Этилен-пропилен-диеновый каучук (ЭПДК) характеризуется высокой устойчивостью к тепловому и атмосферному воздействию, однако ограниченная реакционная способность его основной цепи затрудняет формирование плотной пространственной сетки без введения дополнительных активных центров [3–5]. Бутадиен-нитрильный каучук (БНК), содержащий двойные связи и полярные нитрильные группы, способен участвовать в радикальных процессах межмолекулярного сшивания [6, 7]. Совместное использование ЭПДК и БНК создает предпосылки для формирования гибридной сеточной структуры, в которой реакционноспособная фаза БНК определяет кинетику и плотность сеткообразования в объеме композиции.

Несмотря на наличие работ, посвященных исследованию механических и технологических характеристик подобных систем [3–9], вопросы количественной оценки параметров пространственной сетки и их связи с термической стабильностью требуют дальнейшего анализа.

Научная новизна работы заключается в количественной интерпретации процессов формирования пространственной сетки в бинарных системах ЭПДК/БНК на основе расчета плотности сшивки и анализа корреляционных зависимостей между структурными и механическими параметрами [10]. В отличие от ранее опубликованных исследований, в настоящей работе установлена концентрационная область

Таблица. Механические свойства вулканизатов

ПД, мас. ч.	ДТБФМ, мас. ч.	Прочность σ, МПа	Удлинение ε, %	Твердость H, усл. ед.	Упругость отскока, %
0	0	16	650	50	57
2	1.5	18	580	53	61
3	2.0	20	560	55	63
4	2.5	22	530	58	64
5	3.0	25	475	62	64

перехода к пространственно-связанной конфигурации и показана связь параметров сетки с устойчивостью к термоокислительному воздействию.

Цель настоящей работы – установление закономерностей структурообразования и формирования пространственной сетки в бинарных системах ЭПДК/БНК и выявление взаимосвязи между плотностью сшивки и термостабильностью полученных эластомерных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– исследовать влияние концентрации модифицирующих добавок на механические характеристики;

– рассчитать плотность сшивки и проанализировать ее изменения;

– установить корреляционные зависимости между прочностью и твердостью;

– оценить устойчивость к термоокислительному старению.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве базовых компонентов использованы этилен-пропилен-диеновый каучук и бутадиен-нитрильный каучук. Бинарные композиции ЭПДК/БНК готовили при массовых соотношениях 80:20, 70:30 и 60:40.

В состав композиций вводили полидиен (ПД), 4,4'-дитиобис (N-фенилмалеимид) (ДТБФМ), оксид цинка, технический углерод марки П-324 и пластификатор на основе нафтенового эфира.

Смешение проводили на лабораторных вальцах при температуре 323 К и скорости вращения 40 об/мин. Продолжительность пластикации составляла 10–40 мин. Часть образцов подвергали дополнительной термомеханической обработке при 373 К и скорости вращения 102 об/мин. Вулканизацию осуществляли методом прессования при температуре 423 К и давлении 10 МПа в течение 40 мин с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры. Термоокислительное старение проводили при 373 К в течение 72 ч.

Механические характеристики определяли при растяжении в соответствии с ГОСТ 270-75. Твердость измеряли стандартным методом на плоских образцах. Гель-фракцию выявляли гравиметрически после экстракции растворимой части [11–15]. Все измерения проводили не менее чем в трех повторениях; приведенные значения являются средними.

Плотность сшивки ν рассчитывали по уравнению Флори–Ренера [1]:

$$\nu = \frac{\ln\left(1 - V_r\right) + V_r + \chi V_r^2}{V_1\left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2}\right)}, \qquad (1)$$

где V_r – объемная доля полимера в набухшем образце; V_1 – молярный объем растворителя; χ – параметр взаимодействия полимер–растворитель.

Среднюю молекулярную массу между узлами сшивки M_c определяли по соотношению:

$$M_c = \frac{\rho}{\nu}, \qquad (2)$$

где ρ – плотность полимерной матрицы.

Инфракрасные спектры регистрировали в диапазоне 700–3200 см$^{-1}$ с целью анализа изменений функциональных групп и оценки степени протекания радикальных процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение концентраций ПД и ДТБФМ приводит к направленной перестройке пространственной сетки, что отражается на механических характеристиках вулканизатов, как показано в таблице. При увеличении содержания добавок от 0 до 5 мас. ч. прочность при растяжении возрастает с 16 до 25 МПа (на 56%), тогда как относительное удлинение уменьшается с 650 до 475% (на 27%), а твердость увеличивается с 50 до 62 усл. ед. (на 24%). Такая согласованная динамика параметров указывает на систематическое уплотнение пространственной сетки и ограничение подвижности макромолекулярных сегментов.

Графическое представление зависимости механических характеристик от концентрации ПД приведено на рис. 1. Как видно из рис. 1, рост концентрации ПД сопровождается практически линейным увеличением прочности и твер-

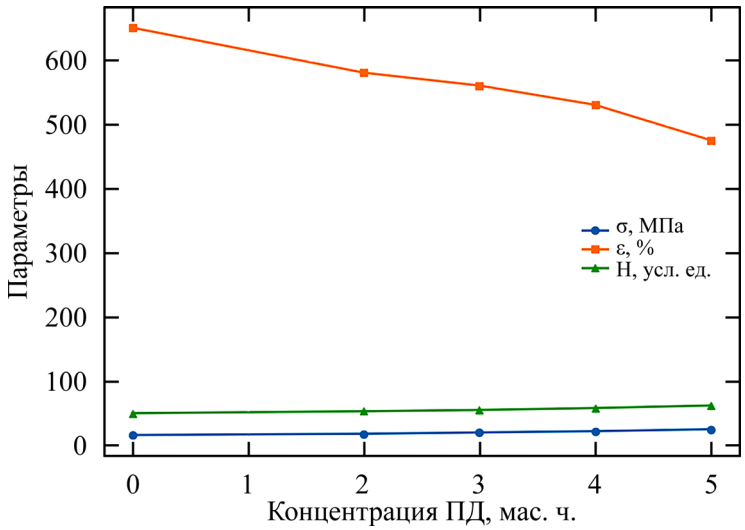


Рис. 1. Зависимость прочности σ, относительного удлинения ε и твердости H от концентрации ПД.

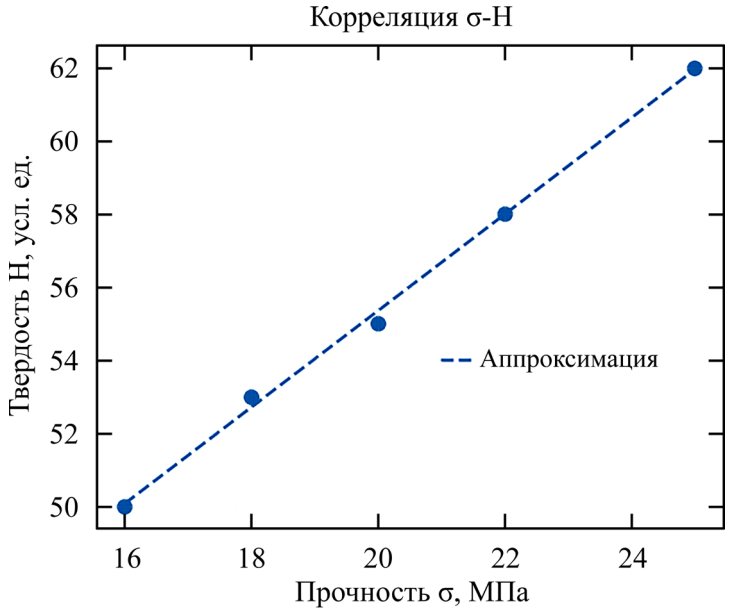


Рис. 2. Корреляция σ–H для исследованных составов.

дости. Одновременно наблюдается монотонное снижение относительного удлинения, что отражает уменьшение длины свободных участков цепей между узлами сшивки. Нелинейность зависимости ε (ПД) в области повышенных концентраций свидетельствует о достижении концентрационного интервала, соответствующего формированию пространственно-связанной структуры, близкой к непрерывной сетке.

Корреляционный анализ «прочность–твердость» (рис. 2) показывает, что увеличение прочности сопровождается пропорциональным ростом твердости. Близкий к линейному характер зависимости σ (*H*) подтверждает, что изменение прочностных характеристик обусловлено систематическим увеличением плотности межцепных связей и жесткости сеточного каркаса, а не локальными структурными дефектами.

Расчет плотности сшивки ν по уравнению (1) свидетельствует об увеличении числа межцепных связей при росте концентрации модифицирующих компонентов. Соответственно уменьшается средняя молекулярная масса между узлами сшивки M_c, что отражает сокращение длины свободных сегментов цепей. Согласно теории пространственных сеток [1, 2], увеличение ν приводит к росту модуля упругости и снижению деформационной способности системы. Полученные зависимости соответствуют представлениям о формировании пространственных сеток в эластомерных системах [2].

Термоокислительное старение при 373 К в течение 72 ч сопровождается дополнительной структурной стабилизацией модифицированных систем. Композиции с более высокой исходной плотностью сшивки демонстрируют меньшую относительную деградацию механических характеристик, что указывает на повышение

энергетического барьера термоокислительной деструкции. Более плотная пространственная сетка ограничивает подвижность цепей и снижает вероятность развития окислительно-деструктивных процессов, что обеспечивает повышение термической устойчивости материала.

Таким образом, варьирование концентрации ПД и ДТБФМ инициирует переход от менее организованной структуры с преобладанием локальных сшивок к более плотной трехмерной конфигурации, характеризующейся повышенной жесткостью и устойчивостью к термоокислительному воздействию. Формирование устойчивого пространственного каркаса определяет наблюдаемое улучшение механических и термических характеристик исследованных систем.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [1–3], согласно которым увеличение плотности сшивки в эластомерных системах приводит к росту прочностных характеристик и снижению деформационной способности. В рассматриваемых системах ЭПДК/БНК данный эффект усиливается за счет синергетического взаимодействия БНК, полидиена и малеимидных соединений, обеспечивающих формирование гибридной пространственной сетки. В отличие от ранее опубликованных работ, в настоящем исследовании показано, что при достижении определенной концентрационной области реализуется переход к пространственно-связанной структуре, определяющей комплекс эксплуатационных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности изменения механических характеристик бинарных систем ЭПДК/БНК при варьировании концентрации реакционноспособных компонентов. Показано, что увеличение содержания ПД и ДТБФМ сопровождается ростом прочности при растяжении (до 56%) и твердости (до 24%) при одновременном снижении относительного удлинения (до 27%), что свидетельствует о направленном уплотнении пространственной сетки.

Расчет плотности сшивки и анализ корреляционных зависимостей подтвердили, что определяющим фактором формирования комплекса механических свойств является увеличение числа межцепных связей и уменьшение средней молекулярной массы между узлами сшивки. Выявленная устойчивая корреляция между прочностью и твердостью указывает на структурную природу наблюдаемых изменений и отражает рост жесткости пространственного каркаса.

Установлено, что при достижении определенной концентрационной области система переходит к более связанной трехмерной конфигурации, характеризующейся ограничением сегментальной подвижности макромолекул и повышением устойчивости к термоокислительному воздействию. Формирование устойчивого пространственного каркаса определяет повышение механической и термической стабильности материала.

Впервые для исследованных бинарных систем ЭПДК/БНК количественно установлена концентрационная область формирования пространственно-связанной структуры, характеризующейся ростом плотности межцепных связей и уменьшением средней молекулярной массы между узлами сшивки. Показано, что выявленные структурные параметры определяют корреляционную связь между механическими характеристиками и устойчивостью к термоокислительному воздействию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahmedov, E.N., and Rzayeva, S.V., The influence of NBR on the complex of technological properties of binary mixtures based on EPDN, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2025, vol. 61, no.6, p. 966. https://doi.org/10.3103/S1068375525701054
2. Ahmedov, E.N., and Rzayeva, S.V., The influence of the structure and composition of elastomer mixtures on the mechanical properties of SKEP-BNK vulcanizates, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2025, vol. 61, no. 2, p. 261. https://doi.org/10.3103/S1068375525700152
3. Mamedov, Sh.M., Ahmedov, E.N., and Rzayeva, S.V., Modified ethylene propylene rubbers with unsaturated rubbers and low-molecular reactive compounds, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2024, vol. 60, no. 6, p. 883. https://doi.org/10.3103/S1068375524700492
4. Ahmedov, E., Mammadov, N., and Rzayeva, S.V., The mechanism of electric discharge effect on the modification process of linear low-density polyethylene, *Przegląd Elektrotechniczny,* 2023, vol. 99, no.6, p. 208. https://doi.org/10.15199/48.2023.06.42
5. Ahmedov, E., Safiyev, E., Rzayeva, S., Mammadov, N., et al., Obtaining a graft copolymer of polyethylene by electrodischarge synthesis, *Przegląd Elektrotechniczny*, 2023, vol. 99, no.11, p.100. https://doi.org/10.15199/48.2023.11.17

6. Liyanaarachchi, L.A.D.A., and Liyanage, N.M.V.K., The effectiveness of a water-soluble synthetic acrylic polymer in enhancing reinforcing action of silica in carboxylated nitrile rubber latex, *MERCon*2015, Conference Proceedings, 2015, p. 240. https://doi.org/10.1109/MERCon.2015.7112352
7. Ramasinghe, R.L.P., Gannoruwa, G.K.B.M., and Liyanage, N.M.V.K., Use of surface-modified silica in reinforcing carboxylated nitrile rubber latex, *MERCon* 2016, Conference Proceedings, 2016, p. 361. https://doi.org/10.1109/MERCon.2016.7480168
8. Maansilla, M.A., Marzocca, A.J., Macchi, and C., Somoza, A., Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system, *Polymer Testing,* 2017, vol. 63, p. 150. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.025
9. Lipińska, M., and Imiela, M., Morphology, rheology, and curing of EPR/HNBR blends reinforced by POSS and organoclay, *Polymer Testing*, 2019, vol. 75, p. 26. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.020
10. Mammadov, Sh.M., Rzayeva, S.A., Gojayeva, T.F., Garibov, A.A., et al., Radiation-chemical structure of acrylonitrile butadiene rubber with copolymer vinyl chloride and vinyl acetate, *Am. J. Polym. Sci.*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 76. https://doi.org/10.5923/j.ajps.20130304.03
11. Althues, H., Simon, P., Philipp, F., and Kaskel, S., Integration of zinc oxide nanoparticles into transparent poly(butanediol monoacrylate) via photopolymerisation, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2006, vol.6, no.2, p.409. https://doi.org/10.1166/jnn.2006.917
12. Flory, P.J., and Rehner, J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. *Swell. J. Chem. Phys.*, 1943, vol. 11, p. 521.
13. Safiyev, E.S., Shikhaliyeva, S.Y., and Piriyeva, N.M., Enhancing transformer efficiency through amorphous and nanocrystalline magnetic core materials technical and economic perspectives, *Intern. J. Techn. Phys. Probl. Eng. (IJTPE),* Issue 66, 2026, vol. 18, no 1, p. 11.
14. Ахмедов Э.Н., and Рзаева С.В., Влияние БНК на комплекс технологических свойств бинарных смесей на основе СКЭП, *ЭОМ*, 2025, vol. 61, № 4, с. 65.
15. Ахмедов Э.Н., Рзаева С.В., Влияние структуры и состава эластомерных смесей на механические свойства вулканизатов СКЭП–БНК, *ЭОМ*, 2024, т. 60, № 6, с. 57.

Summary

Structure formation and thermal stability of a three-dimensional network were studied in binary elastomer systems based on ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and nitrile-butadiene rubber (NBR) modified with polydiene and 4,4'-dithiobis(N-phenylmaleimide). The effects of the component ratio (80:20–60:40) and reactive additives on crosslink density, gel fraction, viscosity, and mechanical properties were established. Increasing the NBR content intensifies radical processes and accelerates formation of the three-dimensional network. Addition of polydiene and maleimide compounds increases the crosslink density and promotes formation of thermally stable intermolecular junctions, as supported by calculations using the Flory-Rehner equation. The most stable structural and performance characteristics are obtained at an EPDM/NBR ratio of 60:40.

Keywords: elastomer systems; structure formation; three-dimensional network; crosslink density; radical processes; thermal stability; thermo-oxidative aging