

## К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ РЕЗИН

Левченко С.И., Пен В.Р.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет Министерства образования и науки России», Россия (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82), e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru

С целью повышения стойкости к действию растворов кислот разработаны рецептуры резин на основе комбинации изопренового и хлорбутил каучуков, вулканизованных различными вулканизирующими системами. При проведении исследований определены зависимости изменения массы, сохранения условной прочности при растяжении, относительного удлинения изучаемых резин под действием азотной и серной кислот. Установлено, что с увеличением содержания хлорбутилкаучука в комбинаций исследуемых каучуков показатели свойств резиновых смесей и вулканизаторов на их основе изменяются не монотонно. Наличие инфлексных точек, расположение которых на графических зависимостях существенно зависит от применяемого вулканизирующего агента, объясняется обращением фаз, которое происходит при определенном соотношении каучуков. Показано, что использование изопренового и хлорбутил каучуков, а также применение в качестве вулканизирующих агентов хиноловых эфиров позволяет получить резины, стойкие к действию агрессивных сред.

Ключевые слова: химическая стойкость, резины, хиноловые эфиры, изопреновые каучуки, хлорбутилкаучуки, вулканизирующие системы.

## THE QUESTION INCREASED CHEMICAL RESISTANCE RUBBERS

Levchenko S.I., Pen V.R.

<sup>1</sup>Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia (660049, Krasnoyarsk, Mira st., 82) e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru

In order to improve the durability towards acids we have developed the recipes of the rubbers based on isoprene and chlorbutyl caoutchoucs, vulcanized through different vulcanizing systems. The conducted experiments helped to determine the correlations between the mass changes, durability under stress and stretching levels under the influence of nitric and sulphuric acid. It has been determined that with the increased percentage of chlorbutyl in the composite of studied rubber compounds the values of the parameters of the composites and composite-based vulcanizators has been changing non-monotonously. The presence of inflex points whose location on the graphs strongly depends on the vulcanized agent being used, can be explained by the phase reversal that occurs with the certain composition of the caoutchoucs. It has been proven that the usage of isoprene и chlorbutyl caoutchoucs as well as application of chinolic aether as a vulcanization agent allows us to get the rubbers durable to the influence of aggressive medium.

Keywords: chemical resistance, rubber, quinolic esters, isoprene rubber, chlorobutyl, vulcanizing system.

Резиновые смеси и резины на основе широко применяемых синтетических изопреновых каучуков обладают хорошим комплексом как технологических, так и эксплуатационных свойств. Однако химически агрессивные среды вызывают необратимые изменения структуры этих эластомеров. Причем химическая стойкость резин снижается при повышении неупругости каучука, так как по месту двойных связей легко происходит присоединение остатков кислот, галогенов. Например, в среде азотной кислоты происходит нитрование и изомеризация полибутадиена и полиизопрена, а в серной кислоте – циклизация, изомеризация и сульфирование полиизопрена [5]. В концентрированных азотной и серной кислотах разрушение резин из НК и СКИ-3 наблюдается в течение нескольких часов, образцы становятся клейкими [6].

Известно, что высокой стойкостью к окислительно-действующим агрессивным средам особенно в условиях повышенных температур обладают вулканизаты на основе малонепредельного бутилкаучука. Ввиду неудовлетворительных технологических свойств композиций на основе бутилкаучука, малой скорости вулканизации, плохой адгезии к металлу, нашли применение галогенированные бутилкаучуки, чаще всего хлорбутилкаучуки [1,2,5].

Химическая стойкость резин на основе малонепредельных карбоцепных каучуков, цепи которых стойки к действию большинства агрессивных сред существенно зависит от типа поперечных связей. Использование хиноидных вулканизирующих систем позволяет получить резины, стойкие к действию жидких агрессивных сред [1].

### **Цель исследования**

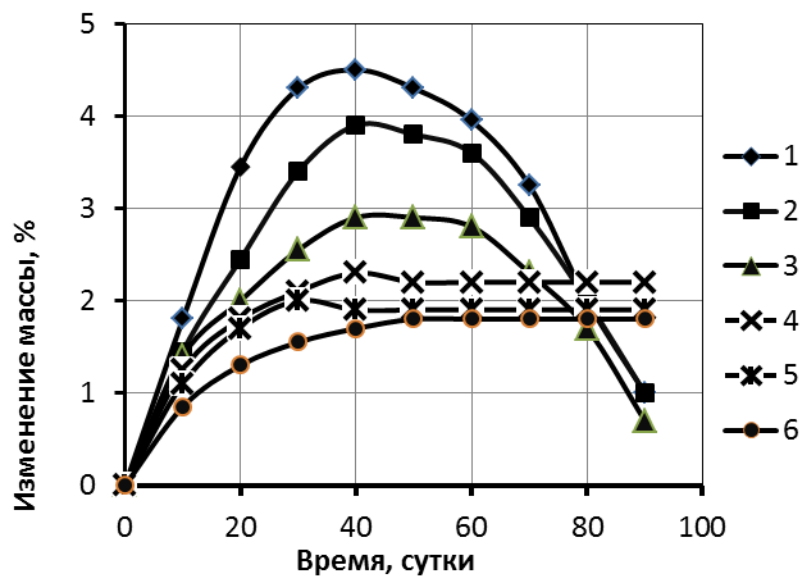
Представляет интерес исследование стойкости к агрессивным средам резин на основе комбинации каучуков, вулканизованных различными вулканизирующими системами.

### **Материалы и методы исследования**

Основными объектами исследования являлись резины на основе комбинации каучуков: общего назначения СКИ-3 и малонепредельного ХБК139, наполненные 40 масс.ч. техуглерода П 803 на 100 масс.ч. каучука. Каучуки брали в соотношениях: 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 100:0 масс.ч. В качестве вулканизирующих агентов использовали хиноловые эфиры – аддукты 2,4,6-три-трет. бутилфенола с п-динитрозобензолом (ЭХ-1) и с п-динитрозоцимолем (ЭХ-10) в количестве 5,0 и 7,0 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука соответственно. Для сравнения готовили и испытывали резины, вулканизованные стандартной серной системой. Исследовали изменение показателей массы, процента сохранения прочности при растяжении и относительного удлинения после выдержки образцов в кислотах (20% азотной и 40% серной) при 20 °С в течение 90 суток.

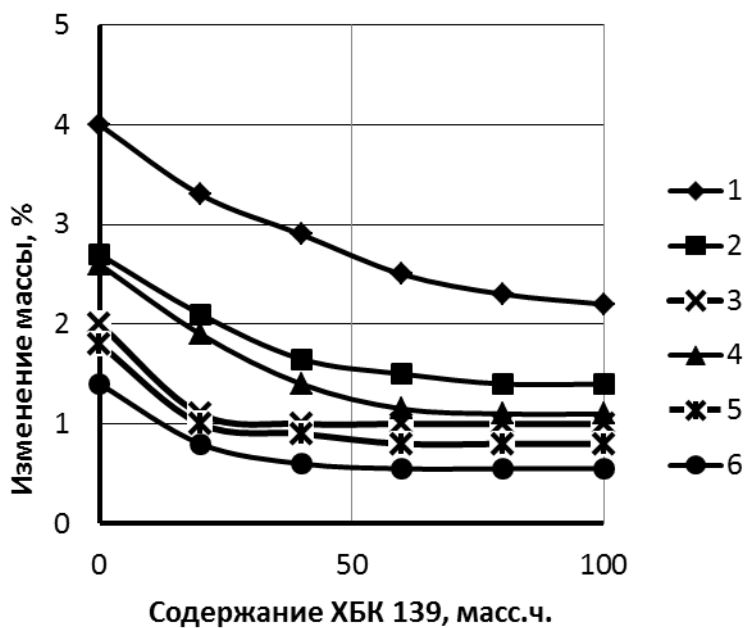
### **Результаты исследования и их обсуждение**

При испытании образцов, вулканизованных серой и выдержанных в азотной (рисунок 1) кислоте в течении 90 суток, установлено, что с повышением содержания ХБК в композиции до 60 масс.ч. наблюдается закономерное уменьшение показателя изменения массы, при дальнейшем повышении содержания ХБК этот показатель практически не изменяется.



1- 0; 2-20; 3-40; 4-60; 5-80; 6-100 масс. частей ХБК 139

Рис.1. Изменение массы в зависимости от времени выдержки в 20%  $HNO_3$  при 20 °С резин, содержащих различное количество ХБК 139



1,4-серная вулканизирующая система, 2,5-хиноловый эфир ЭХ-10, 3,6-хиноловый эфир ЭХ-1.

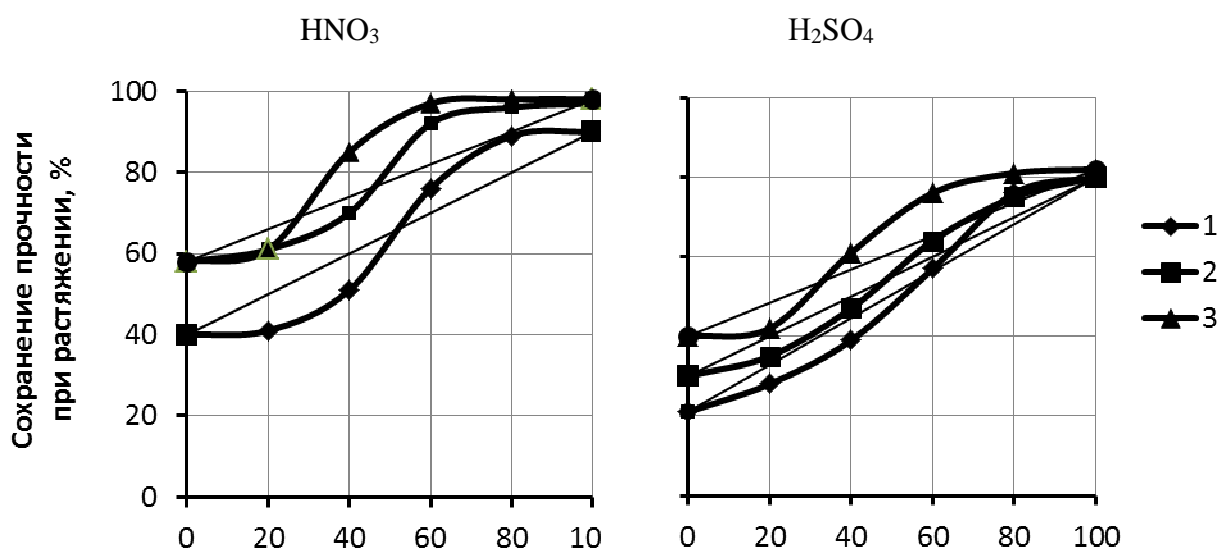
Рис.2. Изменение массы резин с различными вулканизирующими системами в зависимости от содержания ХБК 139 после выдержки в 20%  $HNO_3$  (1,2,3) и 40% серной (4,5,6) при 20 °С в течение 60 суток.

При этом сначала наблюдается набухание образцов, содержащих менее 60 масс. ч. ХБК, затем потеря массы, что свидетельствует о их разрушении (рисунок 1). При большем содержании ХБК процент изменения массы остается примерно на одном уровне, несмотря на то, что количество малонепредельного каучука возрастает.

То есть при таком соотношении каучуков дальнейшее разрушение резины в азотной кислоте не происходит. Аналогичные зависимости наблюдаются при испытании резиновых образцов в растворе серной кислоты

При испытании резин, вулканизованных хиноловыми эфирами ЭХ-10 и ЭХ-1, кривые изменения массы образцов выходят на равновесное значение при содержании ХБК порядка 40 и 30% соответственно.

Использование в качестве вулканизирующих агентов хиноловых эфиров приводит к повышению устойчивости образцов к действию азотной и серной кислот. Так на рисунке 2 видно, что показатель изменения массы у образцов с хиноловыми эфирами значительно ниже этих показателей для серных вулканизатов. При этом оптимальный уровень показателя изменения массы образцов, вулканизованных ЭХ-1, наблюдается у резин с содержанием ХБК 30-40 масс.ч.

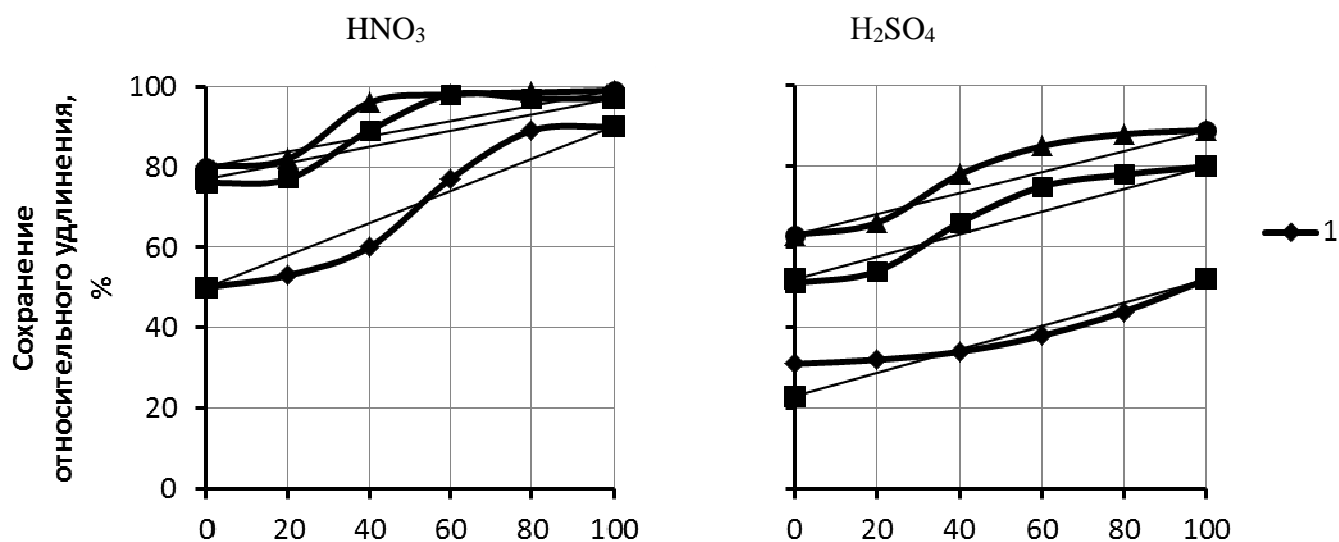


1-серная вулканизирующая система, 2-хиноловый эфир ЭХ-10, 3-хиноловый эфир ЭХ-1.

Рис.3. Сохранение прочности при разрыве (% от начальной) резин с различными вулканизирующими системами после 60 суток выдержки в 20% HNO<sub>3</sub> и 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20<sup>0</sup>C

С возрастанием содержания хлорбутилового каучука улучшается процент сохранения показателя прочности при разрыве и относительного удлинения после выдержки образцов в кислотах (рисунок 3 и 4), что особенно заметно, когда количество ХБК в резинах больше 60

масс.ч. Резины, содержащие 40 масс.ч. СКИ-3 и 60 масс.ч. ХБК 139 равноценны по химической стойкости резинам на основе 100 масс.ч. хлорбутилкаучука, но превосходят ее по технологическим показателям: лучшей перерабатываемости, скорости вулканизации. Полученные показатели вполне соответствуют имеющимся в литературе данным [3, 4], по которым показатели свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе комбинации изопренового и хлорбутилкаучука изменяются не монотонно. При увеличении содержания последнего, проходя через минимум и максимум, имеют инфлексную точку. Это изменение объясняют обращением фаз, которое происходит при определенном соотношении каучуков. В результате проведенных исследований определены инфлексные точки в зависимостях изменения массы, процентного сохранения прочности при разрыве, относительного удлинения после выдержки в 20% азотной и 40% серной кислотах от соотношения каучуков – при содержании ХБК от 30 до 60 масс.ч. (в зависимости от используемых вулканизирующих агентов). Полученную закономерность можно объяснить обращением фаз, наблюдаемую при данном соотношении каучуков: хлорбутильный каучук приводит к более высокой химической устойчивости вулканизатов а вторая фаза – изопреновый каучук улучшает технологические свойства резиновых смесей и, соответственно, свойства резин. Использование же различных вулканизирующих систем позволяет получить резины с различной плотностью вулканизационной сетки, а, следовательно – с различной стойкостью к действию агрессивных сред.



Содержание ХБК 139, масс.ч.

1-серная вулканизирующая система, 2-хиноловый эфир ЭХ-10, 3-хиноловый эфир ЭХ-1.

Рис. 4. Сохранение относительного удлинения (% от начального) резин с различными вулканизирующими системами после 60 суток выдержки в 20%  $HNO_3$  (1) и 40%  $H_2SO_4$  (2) при 20 °С

Установлено, что расположение инфлексных точек существенно зависит от использованного вулканизирующего агента. В случае использования в качестве вулканизирующих агентов хиноловых эфиров, инфлексные точки на графиках зависимостей изменения массы, процентного сохранения прочности при разрыве и относительного удлинения сдвигаются в область более низкой концентрации ХБК в смеси.

Существенное повышение устойчивости к растворам кислот у резин, вулканизованных эфиром ЭХ-1, наблюдается при содержании ХБК в смеси 25-30 масс.ч., в случае вулканизации ЭХ-10 – при введении ХБК в количестве 40 масс.ч. Такое снижение содержания хлорбутилкаучука в системе позволяет улучшить технологические свойства резиновых смесей, при этом сохраняется стойкость резин к действию исследуемых кислот. Повышение стойкости к агрессивным средам в случае комбинации каучуков указывает на снижение подвижности макромолекул, что объясняется образованием специфических упорядоченных структур. Применение же хиноловых эфиров в качестве вулканизирующих агентов, как известно, приводит к повышению степени сшивания. В обоих случаях наблюдается замедление процессов диффузии химических агрессивных сред в объеме вулканизатов, вследствие чего улучшается химическая стойкость эластомерной матрицы.

### **Выводы**

Таким образом, использование комбинации каучуков СКИ-3 и ХБК 139, а также применение в качестве вулканизирующих агентов хиноловых эфиров позволяет повысить стойкость резин к действию раствора азотной и серной кислот.

### **Список литературы**

1. Вулканизация каучуков общего и специального назначения хиноловыми эфирами / С.И. Левченко, В.М. Брыляков, В.Ф. Комаров, И.П. Черенюк // Каучук и резина. – 1981. – № 12. – С. 32-35.
2. Зувев, Ю.С. Стойкость резин к агрессивным воздействиям // Каучук и резина.- 1999.- №1.- С.36-40.
3. Кулезнев В.Р. Смеси полимеров. – М.: - Химия, 1980. – 304 с.
4. Левит Е.З., Огневская Т.Е. Резиновые смеси и резины на основе широко применяемых синтетических каучуков // Каучук и резина. – 1979. - № 5. – С. 38-42
5. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
6. Химическая стойкость резин и эбонитов в агрессивных средах // М. : ЦНИИТ Энефтехим, 1997. – 109 с.

**Рецензенты:**

Товбис М.С., д.х.н. профессор, профессор кафедры органической химии и технологии органических соединений, Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск;

Миронов П.В., д.х.н., профессор, декан факультета переработки природных соединений, Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск.