

Ю. Н. Хакимуллин, Р. Р. Вагизова, Л. Ю. Закирова

# ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СМОЛЯНЫХ И СЕРНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННОГО БУТИЛРЕГЕНЕРАТА

Ключевые слова: радиационный бутилрегенерат, термостойкость, смола, сера.

Изучено влияние типа вулканизующего агента на термостойкость резин на основе радиационного регенерата бутилкаучука. Установлено, что на термостойкость значительное влияние оказывает состав резин на основе бутилкаучука до радиационного облучения. Наличие остатков фенолформальдегидной смолы в радиационном регенерате позволяет существенно повысить термостойкость как серных, так и смоляных вулканизатов.

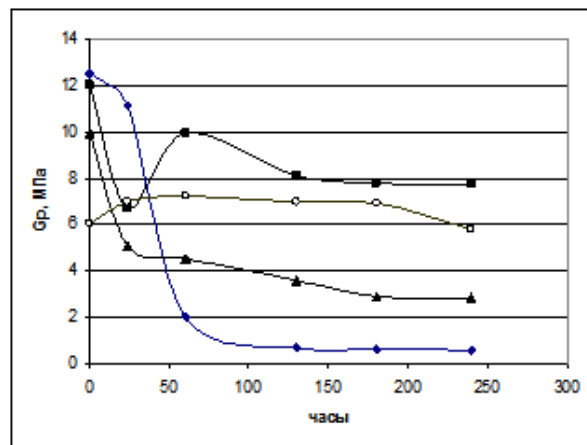
Keywords: radiation reclaimed butyl rubber, thermal stability, resin, sulfur.

The influence of the type of curing agent on the thermal resistance of rubbers based radiation reclaimed butyl rubber. Found that on the thermal stability is significantly affected by the composition of rubber based on butyl rubber to radiation exposure. Residues of phenol-formaldehyde resin in the radiation regenerate can significantly improve heat resistance as sulfur and gum vulcanizates.

Известно, что резины на основе бутилкаучука (БК) обладают высокой термостойкостью. Высокая термостойкость резин на основе БК обусловлена прежде всего высокой насыщенностью его основной цепи [1, 2]. Стойкость к термическому старению вулканизатов БК зависит также и от природы поперечных связей. Так, наименьшей термостойкостью обладают серные, а наиболее высокой резины с использованием в качестве вулканизующего агента алкилфенолоформальдегидные смолы [3,4].

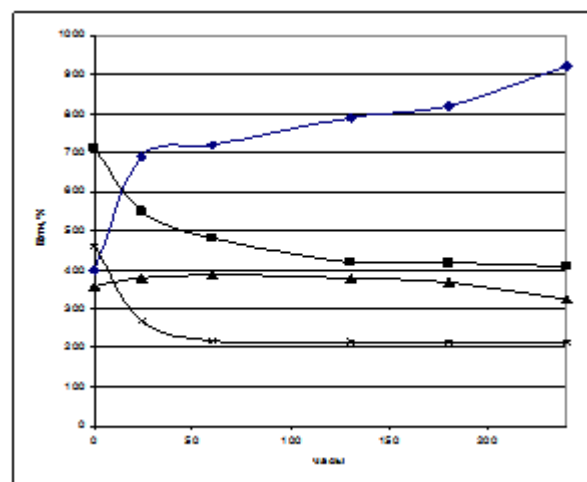
Термостойкость резин на основе радиационных регенератов БК изучена только для резин, отверждаемых нитросоединениями, а для смоляных и серных вулканизатов не изучена [5,6]. Ранее было установлено, что в сравнительно мягких условиях теплового старения (100°C в течение 72 часов) [7, 8, 9] термостабильность смоляных вулканизатов регенерата БК и исходной диафрагменной резины равноценна, однако оценка стойкости к термическому старению в более жестких условиях термостарения не осуществлялась. В связи с этим изучалось термическое старение (150°C, 10 суток) вулканизатов на основе радиационного регенерата резин в сравнении с аналогичными вулканизатами бутилкаучука. Радиационный регенерат (РР) получался в результате радиационного облучения отработанных диафрагменных камер на радиационной установке РВ 1200 ( $\text{Co}^{60}$ ) с дозой 50 КГрей.

Наименьшая стойкость к термическому старению наблюдается для серных вулканизатов БК, в результате чего происходит интенсивное падение прочности (рис.1) и увеличение  $\epsilon_{\text{отн}}$  (рис.2). Поперечные моно-, ди- и тетрасульфидные связи (прочность связи 284, 234 и 153 кДж/моль соответственно), имеющие более низкую прочность по сравнению с С-С связями основной цепи, при действии высоких температур разрушаются в первую очередь, что выражается в резком уменьшении густоты вулканизационной сетки уже в первые сутки термического старения (рис.3).



◆ - серный вулканизат, ■ - смоляной вулканизат, ▲ - серный РР, ○ - смоляной РР

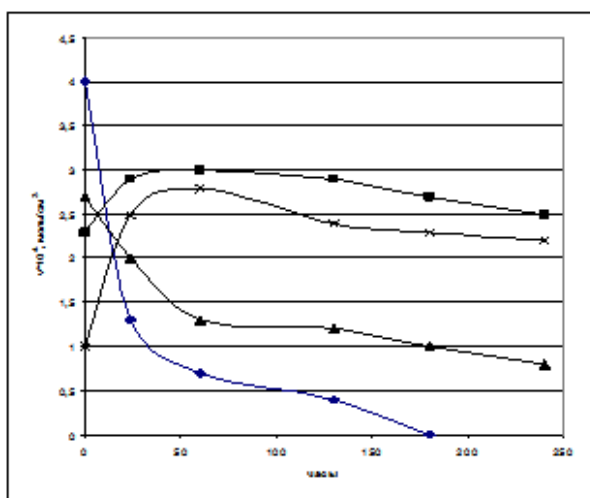
Рис. 1 - Изменение прочности при разрыве вулканизатов бутилкаучука и РР при термическом старении (150 °C)



◆ - серный вулканизат, ■ - смоляной вулканизат, ▲ - серный РР, × - смоляной РР

Рис. 2 - Изменение относительного удлинения вулканизатов бутилкаучука и РР при термическом старении (150 °C)

Вулканизаты на основе РР, обладая более низкими физико-механическими показателями по сравнению с резинами на основе БК, превосходят последние по термостойкости (рис.1-3). Для смоляных вулканизатов РР прочность при разрыве даже через 200 часов термостарения превосходит исходное значение (рис.1). Как и в случае смоляных вулканизатов БК термическое старение сопровождается дополнительным структурированием. Если для резин на основе БК плотность поперечного сшивания возрастает примерно на 30%, то для вулканизатов РР возрастает более чем в 2,5 раза. Это, по-видимому, связано с применением при смоляной вулканизации РР значительного избытка смолы, которая под действием высоких температур вступает во взаимодействие с каучуком с образованием дополнительных поперечных связей.



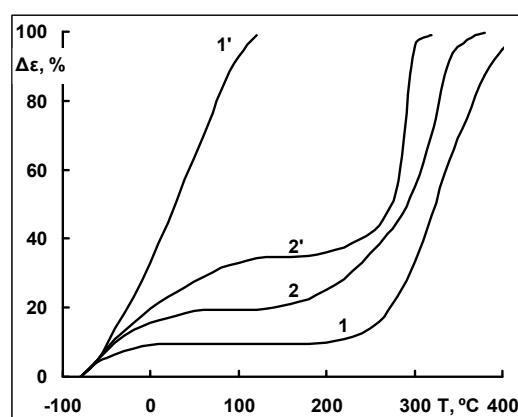
◆ - серный вулканизат, ■ - смоляной вулканизат, ▲ - серный РР, × - смоляной РР

**Рис. 3 - Изменение плотности химически сшитых цепей сетки вулканизатов бутилкаучука и РР при термическом старении (150 °C)**

В серном вулканизате РР значительное уменьшение  $\sigma_p$  наблюдается в первые 50 часов, далее процесс замедляется (рис.1). При этом относительное и остаточное удлинения практически не изменяются (рис.2), а изменение  $\nu_c$  коррелирует с изменением прочности (рис. 3). Данные термомеханического анализа (ТМА) показывают, что серные вулканизаты РР обладают более высоким уровнем начальной деформации и менее протяженной зоной высокоэластичности по сравнению с резинами на основе бутилкаучука. После старения в течение семи суток при 150 °C для вулканизатов РР повышается общий уровень деформации и ускоряется процесс деструктивного течения, в то время как серные вулканизаты БК полностью теряют высокоэластические свойства (рис.4).

Данные по эластическому восстановлению изученных резин также свидетельствуют о преимущественном влиянии природы поперечных связей на этот показатель. По скорости эластического восстановления вулканизаты РР в

зависимости от природы поперечных связей располагаются в ряд: смола SP-1045 > сера. Изменение эластического восстановления резин в ходе термического старения хорошо коррелирует с изменением густоты вулканизационной сетки (рис. 3). Так, скорость эластического восстановления и плотность химически сшитых цепей сетки смоляных вулканизатов РР значительно увеличивается после термического старения. (рис.4). Для вулканизатов с серой с увеличением продолжительности термического старения наблюдается уменьшение скорости эластического восстановления, причем более значительное в случае серы, так как вулканизационная сетка, образованная менее прочными сульфидными связями в ходе термического старения подвергается более глубокому разрушению [8].



**Рис. 4 - Зависимость деформации от температуры в условиях постоянного нагружения серных вулканизатов БК (кр.1, 1') и РР (кр.2, 2') до и после термического старения в течении семи суток при 150 °C; величина нагрузки – 3,2 кгс/см<sup>2</sup>**

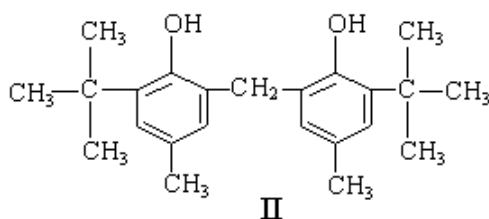
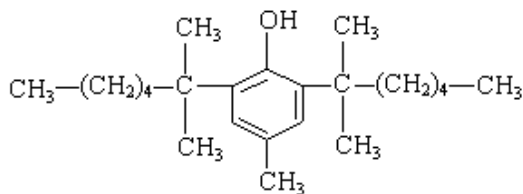
Наблюдаемая разница в термостойкости резин на основе бутилкаучука и его радиационного регенерата в процессе термического старения (табл.1), по-видимому, связана с различиями в составах. В радиационном регенерате РР присутствуют остаточные количества алкилфенолоформальдегидной смолы, применяемой для вулканизации бутилкаучука при получении диафрагменных камер. При условии сохранения метилольных групп [10] возможно дополнительное сшивание цепей в составе вулканизатов РР, которое приводит к образованию новых активных цепей сетки, и изменение степени сшивания, в результате, должно быть меньше, чем для вулканизатов БК. Однако диафрагменные камеры длительное время эксплуатируются в условиях высоких температур (50-200 циклов вулканизации при 180°C), что должно привести к исчерпанию метилольных групп смолы за счет взаимодействия с каучуком [11]. Поэтому объяснить повышенную термостойкость вулканизатов РР дополнительным сшиванием не представляется возможным.

**Таблица 1 - Коэффициенты термостойкости вулканизатов бутилкаучука и РР после старения при 150°C**

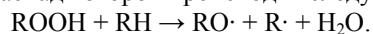
| Часы | Коэффициенты термостойкости вулканизатов                                            |      |      |      |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|
|      | смола                                                                               |      | сера |      |
|      | БК                                                                                  | РР   | БК   | РР   |
|      | прочность при разрыве, МПа через                                                    |      |      |      |
| 24   | 0,93                                                                                | 1,14 | 0,58 | 0,51 |
| 130  | 0,68                                                                                | 1,11 | 0,04 | 0,32 |
| 240  | 0,62                                                                                | 0,94 | 0,03 | 0,27 |
|      | относительное удлинение, % через                                                    |      |      |      |
| 24   | 0,80                                                                                | 0,56 | 1,74 | 1,04 |
| 130  | 0,61                                                                                | 0,46 | 2,03 | 1,05 |
| 240  | 0,60                                                                                | 0,41 | 2,46 | 0,90 |
|      | плотность химически сшитых цепей сетки, $\nu \cdot 10^4$ моль/см <sup>3</sup> через |      |      |      |
| 24   | 1,29                                                                                | 2,45 | 0,30 | 0,73 |
| 130  | 1,26                                                                                | 2,34 | 0,07 | 0,42 |
| 240  | 1,08                                                                                | 2,20 | -    | 0,32 |

В то же время, при получении РР из отработанной диафрагменной камеры разрушаются поперечные связи, образованные смолой. Фрагменты этих связей содержат гидроксильные группы, связанные с ароматическим ядром, и входят в состав РР. Учитывая, что при смоляной вулканизации бутилкаучука применяется до 12 мас.ч. смолы [10] концентрация таких фрагментов в составе РР должна быть достаточно высокой (5-7%). Стабилизирующее действие таких фрагментов при термоокислительной деструкции может быть реализовано за счет отрыва водорода от ОН-группы с образованием устойчивых феноксильных радикалов.

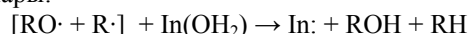
Известно, что эффективность антиоксидантов фенольного типа зависит от числа и взаимного расположения ОН-групп в его молекуле [12]. Так, монофенол (I) и бисфенол (II) при приблизительном равенстве констант скорости взаимодействия с перекисным радикалом различаются по своей эффективности в десятки раз.



Для объяснения гораздо большего стабилизирующего действия бисфенолов используют представление о клеточном эффекте. Окисление каучуков протекает через присоединение молекулы кислорода к макромолекуле с образованием гидроперекиси ROOH, дальнейший распад которой происходит следующим образом:



Образовавшаяся пара радикалов первоначально находится в одной «клетке», окруженной молекулами полимера. Если в «клетке» находится монофенол, то уничтожается лишь один радикал. Второй инициирует развитие новой цепи окисления. Если же в одной «клетке» с парой радикалов оказывается молекула бисфенола, то она может прореагировать сразу с обоими радикалами:



Алкилфенолоформальдегидные смолы, используемые при вулканизации диафрагменных камер, учитывая их молекулярную массу содержат 5-6 ОН-групп, связанных с ароматическим ядром, что позволяет предположить их высокую эффективность в качестве «ловушки радикалов». Этот эффект ярко выражен в случае серных вулканизатов. В результате ингибирования процессов термоокислительной деструкции резины на основе РР показывают лучшее сохранение исходных показателей по сравнению с резиной на основе бутилкаучука (табл.1). Полученный результат представляется весьма интересным, так как позволяет расширить верхний температурный диапазон использования резин на основе БК.

Таким образом, резины на основе радиационного регенерата БК отличаются повышенной термостойкостью и существенно превосходят по этому показателю резины на основе БК [9, 13, 14]. Ингибирование процессов термоокислительной деструкции обусловлено наличием в составе РР фрагментов фенольной природы, выполняющих роль «ловушки радикалов». Особенно выраженный эффект повышения термостойкости по сравнению с БК наблюдается для резин на основе РР, вулканизованных серой. Полученные данные позволяют рекомендовать радиационный бутилрегенерат в качестве полноценного заменителя бутилкаучука в резинотехнических изделиях, эксплуатирующихся при повышенных температурах, а также расширить верхний температурный диапазон использования резин на основе БК.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009- 2013 годы, №ГК 14.740.11.0913.*

## Литература

1. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров/ -М.:Химия, 1981.- 376с.
2. Jones G.E., Tracey D.S., Tisler A.L. Rubber technology^ Compounding and testing for performance / Munich. Hanser, 2001.- P. 173-178.

3. Федюкин Д.П., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин / М.: Химия, 1985.- 240с.
4. Левитин И.А., Ронкин Г.М. /Каучук и резина.- 1962.- №4.- С.14-19.
5. Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Т.В., Вольфсон С.И., Степанов П.А., Палютин Ф.М. // Каучук и резина, 2007.- №2.- С.11-14.
6. Нигметзянова Д.Р., Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н. Влияние природы поперечных связей на радиационную деструкцию резин на основе радиационного регенерата бутилкаучука / Вестник казан. технол. ун-та.- 2009.- №1.- С.41-44.
7. Левитин И.А., Морковкина Г.В., Дроздовский В.Ф., Каплунов М.Я. //Производство шин, РТИ и АТИ.- 1974.- №9.- С.6-9.
8. Дроздовский В.Ф., Каплунов М.Я., Михайлова В.В. / Каучук и резина.- 1974.- №9.- С.26-28.

9. Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Степанов П.А., Быльев В.А. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII, Ч. I. Уфа: ИФМК УНЦ РАН.- 2006.- С.155-159.
10. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации/ - Л.: Химия, 1972.- 560с.
11. Дроздовский В.Ф. Влияние структуры регенерата на свойства регенерата и качество резин: тематический обзор/ -М:ЦНИИТЭнефтехим.- 1977.- 93с.
12. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров -М.: Химия, 1976.- 367с.
13. Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Степанов П.А., Палютин Ф.М. // Каучук и резина, 2006.- №5.- С.38-41.
14. Вагизова Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Т.В., Вольфсон С.И., Степанов П.А.// Каучук и резина, 2007. - №2. - С.9-11.

---

© Ю. Н. Хакимуллин - д-р техн. наук, проф каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; Р. Р. Вагизова – канд. техн. наук, инженер-технолог ООО «ХухтамакиСНГ», Л. Ю. Закирова – канд. техн. наук, доц. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, lazaur285@yandex.ru.