

В. М. Зарипова, Ю. Н. Хакимуллин

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА НА СТОЙКОСТЬ К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ

Ключевые слова: полихлоропрен, агрессивные среды, вулканизация, поперечные связи, деформационно-прочностные свойства резин.

Изучалась стойкость резин на основе полихлоропрена в агрессивных средах в зависимости от природы образующихся при вулканизации поперечных связей. Показано изменение деформационно-прочностных свойств резин на основе полихлоропрена после воздействия агрессивных сред в зависимости от природы поперечных связей.

Keywords: polychloroprene, corrosive media, vulcanization, cross-linking, deformation and strength properties of rubbers.

The effect of the cross-links character of vulcanizates based polychloroprene on durability to corrosive media is studied. The change of deformation and strength properties of rubbers based polychloroprene after exposure to corrosive media depending on the nature of cross-links is shown.

Одним из наиболее широко используемых каучуков при производстве резинотехнических изделий является полихлоропрен, обладающий рядом ценных физико-химических свойств - стойкостью к атмосферным воздействиям, к солнечному свету, к различным маслам и химическим агентам, а также негорючестью и газонепроницаемостью. Резины на основе хлоропренового каучука обладают высокой адгезией ко многим субстратам.

Благодаря высокой механической прочности хлоропренового каучука, а также его повышенной стойкости к различным агрессивным средам и нефтяным маслам, воздействию света и озона резины на его основе применяют для защитных оболочек кабелей, а также масло- и озоностойких прокладок.

Существенное влияние на стойкость резин к агрессивным средам оказывают и компоненты, входящие в состав резин — наполнители, пластификаторы, модификаторы, вулканизирующие агенты - определяющие природу поперечных связей [1,2].

Изучалось влияние различных вулканизирующих агентов на стойкость резин на основе полихлоропрена марки Ваурген 210 меркаптанового регулирования к агрессивным средам.

В качестве вулканизирующих агентов использовались: 1) оксид магния, оксид цинка, сера, тиурам Д; 2) метафенилендиамин (МФДА); 3) эпоксидная смола ЭД-20 (ЭС) и основание Манниха ОМ-3; 4) γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ); 5) радиация — гамма-излучение (Co^{60}) (облучение 150 кГрей). В качестве наполнителя использовался каолин — 80 мас.ч. Вулканизация осуществлялась в гидравлическом прессе по режиму: температура 150°C, 30 минут; для резин с МФДА — 20 мин, с эпоксидной смолой — 60 мин. Оценивалась стойкость резин к воздействию: серной кислоты (концентрация 93,6%), соляной кислоты (концентрация 37,2%), раствора гидроксида натрия (концентрация 30%), газообразных хлора (концентрация 2970±60 г/л) и аммиака (680±40 мг/л). Время выдержи резин в кислотах и щелочи — 7 суток (168 ч) при 23±2°C. Время воздействия газообразных сред — 10 часов при 23±2°C.

Наиболее важным критерием для резин, эксплуатирующихся в агрессивных средах, является сохранение физико-механических свойств. Только при высокой остаточной прочности резин возможна успешная и долговременная их эксплуатация в условиях возможного контакта с агрессивными средами. Было изучено изменение прочности и относительного удлинения, а также твердости резин на основе полихлоропрена после набухания в газообразных хлоре, аммиаке и в жидких агрессивных средах. В результате проведенных исследований было установлено, что твердость вулканизатов после воздействия агрессивных сред практически не изменилась. Данные об изменениях прочности при разрыве и относительного удлинения представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1 - Изменение прочности при разрыве после воздействия агрессивных сред

Образец	Исходное значение, МПа	Изменение прочности при разрыве, % от исходной				
		хлор	аммиак	HCl	H ₂ SO ₄	раствор NaOH (30%)
MgO, ZnO, тиурам, сера	8,9	44,1	49,8	70	—*	42
МФДА	10,2	52	106	69,6	—*	86,3
ЭД-20, ОМ-3	7,1	100	110	78,8	—*	68,3
АГМ	8,3	53	66,3	56,6	—*	87,9
Радиация	10,5	52,1	52,4	50	—*	61,1

—* - образцы разрушились

Как следует из представленных данных, природа поперечных связей оказывает существенное влияние на стойкость резин к изученным средам.

Предполагается, что при вулканизации аминами (МФДА и АГМ) образуется связь N-C в результате взаимодействия аминогруппы с подвижным хлором каучука [3]. В случае использования

оксидов металлов оксид цинка принимает непосредственное участие в процессе сшивания макромолекул, реагируя с подвижным хлором структуры 1,2. В результате взаимодействия появляются «слабые» солевые вулканизационные связи, которые в ходе дальнейшей реакции частично могут преобразоваться в связи эфирного типа $C - O - C$ [3].

Таблица 2 - Изменение относительного удлинения после воздействия агрессивных сред

Образец	Исходное значение, %	Изменение относительного удлинения, % от исходного				
		хлор	аммиак	HCl	H ₂ SO ₄	раствор NaOH (30%)
MgO, ZnO, тиурам, сера	563	66	64,5	99,5	—*	90
МФДА	655	65	101	73,3	*	93,9
ЭД-20, ОМ-3	185	77	75,7	57,8	—*	73
АГМ	230	22	33	32,6	*	44,8
Радиация	60	83	167	275	—*	233

—* - образцы разрушились

Наиболее высокой стойкостью к газообразным хлору и аммиаку обладают резины, отвержденные эпоксидной смолой, в то время как у резин, вулканизованных оксидом цинка наблюдается снижение прочности в два раза. Обладая высокой стойкостью к газообразному аммиаку резины, вулканизованные метафенилендиамином недостаточно стойки к воздействию хлора. Радиационные вулканизаты не отличаются устойчивостью к газообразным аммиаку и хлору (падение прочности примерно на 50%).

Наиболее стойки в соляной кислоте резины, вулканизованные эпоксидной смолой, несколько уступают им резины, вулканизованные МФДА и оксидной вулканизирующей системой, наименьшей стойкостью обладают резины, вулканизованные АГМ и радиацией.

Все представленные резины неустойчивы к концентрированной серной кислоте, образцы разрушаются еще в процессе выдержки в концентрированной кислоте, при этом наблюдается сильное набухание (от 100 % за 24 часа). В серной кислоте образцы набухают в большей степени, чем в других средах (рис. 1-3).

К раствору щелочи (40% NaOH) наибольшей стойкостью обладают резины, вулканизованные аминами (МФДА и АГМ). В этом случае сохранение прочности составляет около 90 %. Следует отметить, что эти вулканизаты на основе хлоропренового каучука более устойчивы к щелочи, чем вулканизаты хлорсульфированного полиэтилена, отвержденные аминами. По-видимому, это можно связать в первую очередь с разницей в типе образующихся поперечных связей: -S-N- для ХСПЭ и -N-C- для полихлоропрена [4].

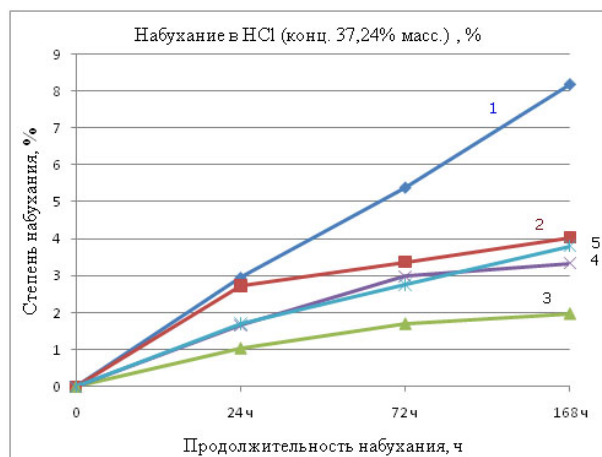


Рис. 1 - Влияние природы вулканизирующего агента на степень набухания резин в соляной кислоте (концентрация 37,2 %): 1 – ZnO; 2 – МФДА; 3 – ЭД-20,ОМ-3; 4 – АГМ; 5 – радиация

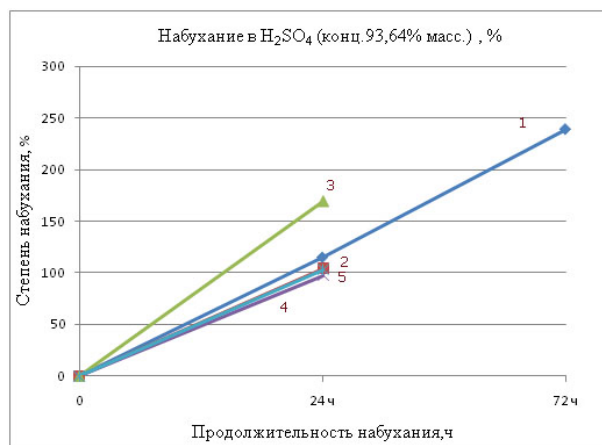


Рис. 2 - Влияние природы вулканизирующего агента на степень набухания резин в серной кислоте (концентрация 93,64 %): 1 – ZnO; 2 – МФДА; 3 – ЭД-20,ОМ-3; 4 – АГМ; 5 – радиация

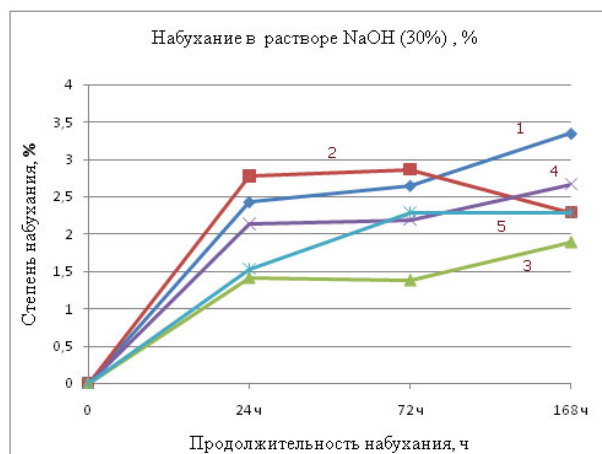


Рис. 3 - Влияние природы вулканизирующего агента на степень набухания резин в растворе NaOH (концентрация 30 %): 1 – ZnO; 2 – МФДА; 3 – ЭД-20,ОМ-3; 4 – АГМ; 5 – радиация

Устойчивость смоляных и радиационных вулканизатов несколько ниже (остаточная прочность 60-70%). Наименьшей устойчивостью к щелоч-

чи обладают резины, вулканизованные оксидами металлов.

Таким образом, наибольшей стойкостью к изученным агрессивным средам обладают резины на основе полихлоропрена, отвержденные эпоксидной смолой ЭД-20, что связано с образованием поперечных эфирных связей в результате взаимодействия полимера с гидроксильными и эпоксидными группами смолы.

Литература

1. Зуев Ю.С. Стойкость резин к агрессивным воздействиям. Данные последних лет. Часть 2// Каучук и резина. 2000. №1. С. 36.

2. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. – 240 с.
3. Догадкин Б.А. Химия эластомеров [Текст]/ Б.А. Догадкин – М., «Химия», 1972 – 392 с.
4. Зарипова В.М., Хакимуллин Ю.Н. Влияние природы поперечных связей резин на основе хлорсульфированного полиэтилена на стойкость к агрессивным средам// Каучук и резина. 2014. №2. С. 12.

© **В. М. Зарипова** – асп. каф. ХТПЭ КНИТУ, leryonok@mail.ru; **Ю. Н. Хакимуллин** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, hakim123@rambler.ru.

© **V. M. Zaripova** - postgraduate of KNRTU, leryonok@mail.ru; **Yu. N. Hakimullin** - Doctor of Engineering, Professor of KNRTU, hakim123@rambler.ru.