

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, вулканизующие агенты - определяющие природу поперечных связей [1,2]. Изучалось влияние различных вулканизующих агентов на стойкость резин на основе полихлоропрена марки Ваупрен 210 меркаптанового регулирования к агрессивным средам. В качестве вулканизующих 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 (Со60) (облучение 150 кГрей). В качестве наполнителя использовался каолин - 80 мас.ч. Вулканизация осуществлялась в гидравлическом прессе по режиму: температура 1500С, 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 выдержки резин в кислотах и щелочи - 7 суток (168 ч) при 23 ± 2 °С. Время воздействия газообразных сред - 10 часов при 23 ± 2 °С. 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, %	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
ЭД-20	ОМ-3	7,1	100	110	78,8	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, %
Хлораммиак	563	66
HCl	64,5	99,5
H ₂ SO ₄	_* 90	МФДА 655
раствор NaOH (30%)	65	101
MgO, ZnO, тиурам, сера	73,3	_* 93,9
ЭД-20, ОМ-3	185	77
АГМ	75,7	57,8
	_* 73	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 вулканизующего 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 щелочи 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.