

УДК 678.743.41:678.028:546.4/5

В.В. Батулин, Ю.Н. Ващенко, Г.Д. Семенов

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ РЕГЕНЕРАТСОДЕРЖАЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ФТОРЭЛАСТОМЕРОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
ООО «Новомосковский механический завод»

Изучена химическая стойкость регенератсодержащих резин на основе фторэластомеров. Показано, что модификация регенерата в присутствии диаминовых, бисфенольных и пероксидных радикального типа вулканизирующих систем сообщает резинам высокую стойкость к 98% серной кислоте.

Для применения резиновых технических изделий (РТИ) в народном хозяйстве характерны две тенденции – повышение резиноемкости машиностроительной продукции и ужесточение условий эксплуатации (расширение температурных диапазонов, воздействие агрессивных сред, давления и вакуума, радиации и т.п.). На практике это проявляется в быстром увеличении потребности в РТИ и расширении их выпуска на основе перспективных материалов (каучуков специального назначения, текстильных материалов, химикатов-добавок и т.п.). Этот путь отвечает тенденциям мирового развития промышленности РТИ [1].

Многообразие агрессивных сред, для которых требуется разработка резин, велико. Наибольшее распространение нашли следующие группы сред: сильные окислители (азотная, хромовая кислоты и др.); минеральные и органические кислоты (фосфорная, уксусная и др.); основания; органические соединения (нефтепродукты и др.); галогенсодержащие соединения [2].

Агрессивные среды могут либо вызывать химическое перерождение материала, его разрушение, растрескивание, увеличение жесткости и другие изменения, либо оказывать физическое действие, приводящее к набуханию. Отношение каучуков к химически агрессивным средам удобно рассмотреть в рамках принятой классификации высокополимеров:

1) Карбоцепные, ненасыщенные (натуральный, бутадиен-стирольный, хлоропреновый каучуки).

2) Карбоцепные, насыщенные или с малой ненасыщенностью (полиизобутилен, бутилкаучук, фторкаучуки, сульфохлорированный полиэтилен, СКЭП).

3) Гетероцепные (силоксановый, уретановый каучуки).

Первая группа при соответствующих условиях

способна ко всем реакциям, характерным для простых ненасыщенных соединений (последние, как известно, легко окисляются, галоидируются, присоединяют галогеноводородные кислоты, серную и уксусную кислоту).

Вторая группа является малореакционноспособной, а каучуки третьей группы сравнительно легко распадаются под действием кислот, щелочей и даже горячей воды (полиизоцианаты). Воздействие химически агрессивных сред на резины имеет ряд особенностей, увеличивающих возможности использования резины в качестве коррозионностойкого материала.

Например, при воздействии серной и соляной кислот на резины из НК, помимо обычных реакций присоединения по двойным связям, идет процесс циклизации, приводящий к уплотнению поверхности резины и резкому замедлению диффузии в нее кислоты. Гидрохлорирование НК также приводит к образованию на поверхности резины плотной пленки (в отличие от действия соляной кислоты на резины из бутилкаучука). До настоящего времени практическое применение в качестве антикоррозионных материалов нашли резины из каучуков первых двух групп. Так, например, к сильным окислителям устойчивы фторкаучуки типа кель-Ф, в меньшей степени сульфохлорированный полиэтилен и бутилкаучук.

Отличительная особенность фторкаучуков – сочетание высокой теплостойкости с химической стойкостью к различным агрессивным средам в широком интервале температур. Поэтому, фторэластомеры являются наиболее приемлемыми материалами для создания резиновых технических изделий, работающих в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред [3,4]. В отечественной резиновой промышленности наиболее широко применяются фторкаучуки СКФ-32, СКФ-26 и СКФ-260. Широкое распространение в качестве вулканизирующих агентов для фтор-

каучуков СКФ-26 получили азометиновые соединения. Применение в качестве структурирующего агента для фторкаучука СКФ-26 бифургина (аминная вулканизация) позволяет получать изделия с повышенной стойкостью к агрессивным средам, меньшей текучестью и улучшенной термостойкостью. В условиях воздействия окислителей (например, концентрированной азотной кислоты) резины из СКФ-26, полученные с использованием аминной вулканизации, сильно разрушаются вследствие гидролиза поперечных связей $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$. При этом не исключено окисление и метиленовых групп бифургина. Вулканизаты из СКФ-32 с салицилальминимом меди (СИМ) более агрессивостойки, так как их вулканизационная сетка кроме выше перечисленных связей содержит и $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ связи [3–5].

Поэтому, одним из основных способов повышения теплохимической стойкости резин является изыскание и применение более эффективных вулканизирующих систем или формирование дополнительных (новых) вулканизационных структур с помощью методов структурно-химической модификации. Степень химической стойкости определяется в основном структурой и плотностью образующихся поперечных связей, типом и содержанием наполнителя.

Кроме этого, необходимо учитывать и проблемы утилизации отходов производства и потребления различных резиновых изделий. Особое место среди производства РТИ составляют изделия из каучуков специального назначения, таких как: фторэластомеры, кремнийорганические каучуки, полиакрилатные каучуки и др. Такие эластомеры, в отличие от каучуков общего назначения (например, полиизопреновых, полибутадиеновых, бутадиен-стирольных и т.п.), имеют довольно высокую стоимость, превышающую порой в 5–10 раз стоимость обычных каучуков. Поэтому, отходы резин из фторкаучуков являются ценнейшим видом вторичных материальных ресурсов. Использование их является реальным резервом повышения рентабельности производства в резино-технической отрасли и экономии дорогостоящего сырья, как эластомеров, так и ингредиентов [6].

Целью настоящей работы явилось исследование химической стойкости резин на основе фторэластомеров, которые содержат регенерат, полученный переработкой отходов резин на основе каучуков типа СКФ-26 и СКФ-32, в сравнении с исходными композициями без регенерата.

В качестве объектов исследования изучены резины на основе СКФ-26, полученные с использованием аминной и бисфенольной вулканизирующих систем, а также резины на основе каучука СКФ-32, полученные с использованием аминной и непороксидной радикального типа вулканизации, содержащие модифицированные регенераты

(пластикаты), полученные по разработанной авторами технологии [6].

В качестве сравнения выбраны резины, содержащие в качестве вулканизирующих агентов бифургин (4 мас.ч.) и салицилальминим меди (5 мас.ч.).

Серийные и опытные регенератсодержащие смеси на основе СКФ-26 вулканизовали по двухстадийному режиму: I ст. – при 151°C в течение 20 мин; II ст. – при 200°C в течение 24 ч; а смеси на основе СКФ-32 – по режиму: при 158°C в течение 30 мин.

В качестве модификатора регенератных композиций использовали низковязкий фторакирилатный полимер (ФАП) – 1,1,7-тригидроперфторгептилакрилат.

Структурные изменения в процессе вулканизации изучали по изменению условного напряжения при 100% удлинении, условной прочности при растяжении, а также по равновесной степени набухания в ацетоне Q_t ; количество образовавшихся поперечных связей оценивали величиной, обратной набуханию $1/Q_t$.

Химическую стойкость вулканизатов оценивали по изменению массы образцов после воздействия 98% серной кислоты.

Учитывая эффективность структурирования полифторакирилатов не только аминами и их производными, но и оксидами, гидроксидами металлов и пероксидами [3,4], можно было предположить, что при совулканизации матрицы регенерата с ФАП комбинация оксид металла + аминпроизводное окажется структурирующей системой. Последняя играет положительную роль в процессе формирования новых поперечных связей наряду с имеющимися, а также и в повышении химической стойкости регенератсодержащих резин.

Кроме того, при структурно-химической модификации прививка модификатора происходит в процессе переработки регенератной композиции, что обусловлено большими сдвиговыми напряжениями и повышенной температурой, приводящими к образованию в системе большого количества различных химически активных групп. Образующиеся реакционноспособные группы также могут играть определенную роль в формировании вулканизационной структуры и в повышении химической стойкости вулканизатов регенератных композиций и резин с их содержанием.

В табл. 1, 2 представлены составы регенератов, полученных из отходов резин на основе каучука СКФ-26 и свойства резин, содержащие данный регенерат. Представленные данные свидетельствуют, что в присутствии фторакирилатного полимера в пластикате вулканизирующая система бифургин+оксид магния действительно оказывает дополнительное структурирующее действие на матрицу регенератсодержащей резины, а степень

сшивания контрольной резины несколько меньше (табл. 2).

Полученные резины по комплексу физико-механических и технических свойств не уступают контрольным вулканизатам. Резины, содержащие 30–50 мас.ч. модифицированного регенерата, превосходят контрольную резину по стойкости к 98% серной кислоте. Так, изменение массы резин за 30 суток экспозиции в указанной среде находится в пределах 4,3–5,3%. Следует заметить, что вулканизаты, содержащие пластикаты, модифицированные низкомолекулярным каучуком СКФ-260 НМ, значительно уступают контрольной резине по химической стойкости.

Таблица 1
Состав регенератов из отходов резин на основе СКФ-26 (мас.ч.)

Наименование	Номера регенератных композиций			
	1	2	3	4
Отходы резины (вулканизат с минеральными наполнителями)	100	100	100	100
ФАП	10	10	–	–
СКФ-260 НМ	–	–	10	10
Бифургин	1	2	1	2

В табл. 4 представлены свойства бисфенольных регенератсодержащих резин на основе СКФ-26 с техническим углеродом. (Состав регенератов приведен в табл. 3). Анализ данных таблицы показывает, что данный тип резин наряду с контрольной характеризуется высокой стойкостью к концентрированной серной кислоте: изменение массы резин за 30 суток контакта при 23°C составляет 3,5, 4,4 и 3,0% (примеры 2,3 и 5).

Наличие аминного пластиката (пример 4) в составе резины существенно снижает стойкость вулканизата к указанной среде.

В табл. 5 и на рисунке приведены свойства регенератов и резин с их содержанием, вулкани-

зованных СИМ и перексидной вулканизирующей системой радикального типа. Регенератсодержащие резины на основе СКФ-32 обладают высокой стойкостью к концентрированной серной кислоте, значительно превосходя контрольную резину. Следует, однако, отметить, что вулканизаты регенератных композиций из отходов резин, полученных перексидной системой радикального типа, отличаются низкой прочностью (пример 2); введением дополнительных количеств компонентов вулканизирующей системы достигается значительное повышение прочностных свойств. Тем не менее, необходимо подчеркнуть, что перексидные радикального типа резины без пластиката и содержащие модифицированные пластикаты, обладают исключительной стойкостью к 98% серной кислоте (пример 4): так, за 30 суток контакта с указанной средой их масса изменилась в пределах 2,5–2,8%.

Таблица 3
Состав регенератов из отходов резин на основе СКФ-26 с бисфенольной вулканизирующей системой

Наименование	Номера регенератных композиций				
	1	2	3	4	5
Отходы резины (вулканизат с минеральными наполнителями+ углеродная ткань)	100	100	100	100	100
ФАП	10	10	–	–	10
Бисфенол А	–	0,5	0,5	–	–
ТЭБАХ (триэтилбензиламмоний хлорид)	–	0,1	0,1	–	–
Гидроксид Са	–	1,5	1,5	–	–
Бифургин	2	–	–	2	–

Для сравнения в табл. 6 представлены данные по стойкости серийных резин на основе фторкаучуков, полученных с различными вулканизирующими системами и не содержащими регенерат,

Таблица 2

Свойства регенератсодержащих резин на основе СКФ-26 с техуглеродом Т-900 (аминная вулканизирующая система)

Показатели	Исходная резина	Номер композиции и содержание регенерата, мас.ч.								
		1		2		3		4		
		30	50	30	50	30	50	30	50	
Степень структурирования $1/Q_f \cdot 10^{-1}$	0,120	0,128	0,129	0,135	0,137	0,115	0,116	0,118	0,119	
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	5,7	7,5	7,7	7,6	7,8	4,3	5,1	4,2	5,0	
Условная прочность при растяжении, МПа	17,9	17,0	15,9	17,4	15,9	13,8	13,5	12,8	12,9	
Относительное удлинение при разрыве, %	200	180	150	170	155	150	130	150	120	
Твердость по Шору А, усл.ед.	77	77	76	78	81	72	79	70	73	
Изменение массы в 98% серной кислоте при 23°C, % в течение:	1 сут	1,7	1,2	1,1	0,9	0,8	1,9	1,8	1,5	2,0
	10 сут	5,1	4,0	4,1	3,5	3,3	4,9	3,9	4,2	3,9
	20 сут	6,5	4,8	4,5	4,1	3,9	6,2	6,1	6,1	6,0
	30 сут	7,4	5,3	5,1	4,5	4,3	8,6	8,3	8,5	8,0

Свойства резин на основе СКФ-26 с теуглеродом Т900, содержащих 50 мас.ч. регенерата (бисфенольная вулканизация)

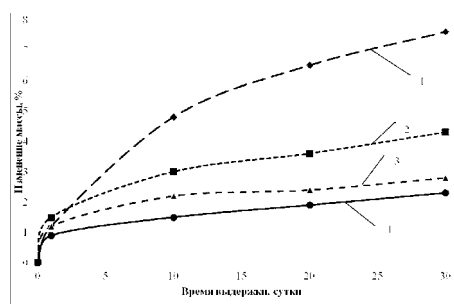
Показатели	Исходная резина	Резины с 50 мас.ч. регенерата					
		1	2	3	4	5	
Степень структурирования $1/Q_t \cdot 10^{-1}$	0,125	0,120	0,126	0,123	0,118	0,130	
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	9,0	11,2	10,9	12,0	11,8	8,5	
Условная прочность при растяжении, МПа	16,5	16,2	15,2	15,8	15,7	14,1	
Относительное удлинение при разрыве, %	180	130	140	120	120	150	
Твердость по Шору А, усл.ед.	78	83	83	83	84	80	
Изменение массы в конц. серной кислоте, 23 ⁰ С, %:	1 сут	0,8	0,9	0,8	0,7	1,4	1,0
	10 сут	2,6	2,8	2,6	3,5	5,6	2,3
	20 сут	2,9	3,2	2,8	3,8	6,8	2,6
	30 сут	3,6	3,7	3,5	4,4	7,9	3,0

Таблица 5

Свойства эластомерных композиций на основе СКФ-32 с теуглеродом П701

Показатели	Резина без регенерата	Регенерат		Резина с 50 мас.ч. модифицированного регенерата
		немодифицированный	модифицированный	
	Вулканизация СИМ			
Степень структурирования, $1/Q_t \cdot 10^{-1}$	0,134	0,076	0,107	0,142
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	13,7	10,1	12,4	13,5
Условная прочность при растяжении, МПа	22,3	18,1	19,0	22,0
Относительное удлинение при разрыве, %	190	150	175	210
Твердость по Шору А, усл.ед.	80	82	81	79
Вулканизация перекисидной системой радикального типа				
Степень структурирования, $1/Q_t \cdot 10^{-1}$	0,140	0,111	0,117	0,135
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	10,3	5,2	9,6	12,3
Условная прочность при растяжении, МПа	15,5	9,3	14,9	16,7
Относительное удлинение при разрыве, %	190	170	190	170
Твердость по Шору А, усл.ед.	81	72	73	81

к концентрированной серной кислоте при температурах 23 и 90⁰С.



Стойкость резин на основе СКФ-32 к воздействию 98% серной кислоты: 1 – резина, полученная с применением СИМ; 2 – резина, полученная с применением перекисидной радикального типа вулканизирующей системы; 3 – резина, полученная с применением СИМ, содержащая 50 мас.ч. модифицированного регенерата; 4 – резина, полученная с применением перекисидной радикального типа вулканизирующей системы, содержащая 50 мас.ч. модифицированного регенерата

Анализ экспериментальных данных показывает, что присутствие в пластикате ФАП, а также использование бисфенольной и перекисидной радикального типа вулканизирующих систем сообщают регенератсодержащим резинам высокую химическую стойкость.

Данные структурных исследований вулканизационной сетки методом набухания в ацетоне подтверждает различия в строении пространственных сеток сравниваемых образцов: для фторакрилатсодержащих регенератов характерна несколько пониженная степень структурирования. При этом резины, содержащие модифицированные ФАП регенераты (пластикаты), по сравнению с контрольными вулканизатами отличаются высокой химстойкостью при сохранении на высоком уровне прочностных свойств. Эти факты, вероятно, указывают на наличие гетерогенной вулканизационной структуры в резинах с пластикатами, модифицированными ФАП. Согласно [8], образование специфической пространственной структуры в присутствии оксидов металлов в подобных случа-

Изменение массы серийных резин, не содержащих регенерат, в серной кислоте

Тип каучука и наполнителя	Тип вулканизирующей системы	Температура, °С	Продолжительность воздействия среды, сутки			
			1	10	20	30
СКФ-26, техуглерод Т900	аминная	23	1,6	5,3	6,2	7,3
		90	2,5	7,5	10,9	12,3
СКФ-26, мин наполнители и углеродная ткань	аминная	23	0,6	2,4	2,8	3,2
		90	1,2	2,1	3,2	4,5
СКФ-26, техуглерод Т900	бисфенольная	23	0,8	2,6	2,8	3,5
		90	1,0	3,6	4,5	5,1
СКФ-32, техуглерод П701	СИМ	23	1,4	5,6	6,8	7,9
		90	–	–	–	–
СКФ-32, техуглерод П701	непероксидная радикального типа*	23	1,0	2,3	2,6	3,0
		90	1,5	2,8	3,1	3,5
СКФ-32, техуглерод П701	непероксидная радикального типа**	23	0,7	1,4	1,8	2,2
		90	0,7	1,5	2,4	3,0

Примечание: * – производство России; ** – производство Украины

ях обусловлено наличием поперечных «солевых» связей, создающих нерастворимые участки в вулканизационной структуре, которые являются полярными микрообластями, связанными с оксидами металлов в эластомере в результате ионных или сорбционных взаимодействий.

По мнению авторов и учитывая данные, приведенные в [3,7,8], в структуре регенератсодержащих резин из фторкаучуков в присутствии ФАП, вероятно, образуются дополнительные ионные («солевые») и амидные поперечные связи, о чем свидетельствуют данные спектральных исследований системы ФАП + оксид цинка и ФАП + гексаметилендиамин (ГМДА) (при вулканизации бифургином). В ИК спектре ФАП, содержащего 8–10% оксида цинка, после прогрева по режиму вулканизации появляется новая полоса поглощения в области 1540–1600 см⁻¹, характерная для валентных колебаний групп COO⁻.

Образование амидных вулканизационных структур в системе ФАП+ГМДА подтверждается появлением полосы поглощения в области 1650 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям карбонильных групп в третичном атоме азота.

Улучшение свойств регенератсодержащих резин, по-видимому, обусловлено формированием комплекса химически более стойких поперечных связей разных типов и их количественным соотношением, а также гетерогенным характером образующихся вулканизационных структур.

Таким образом, на основании проведенной работы для изготовления резинотехнических изделий, эксплуатируемых длительно в условиях воздействия концентрированной серной кислоты в диапазоне температур от 23 до 90°С, могут быть рекомендованы следующие резины на основе фторсодержащих каучуков:

– бисфенольные на основе СКФ-26;

– непероксидные (радикального типа) на основе СКФ-32;

– аминные (бифургин), содержащие модифицированные низковязким полифторакрилатом регенераты;

– бисфенольные (СКФ-26) и непероксидные радикального типа (СКФ-32), содержащие модифицированные ФАП регенераты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Технология резины: Рецептуростроение и испытание*: пер. с англ. / Ред. Дика Дж.С. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
2. *Большой справочник резинщика: В 2 т.* / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – Т.1: Каучуки и ингредиенты – 744 с.
3. *Нудельман З.Н.* Фторкаучуки: основы, переработка, применение. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
4. *Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А.* Фторэластомеры – М.: Химия, 1988. – 240 с.
5. *Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н.* Технология эластомерных материалов. – НППА «Истек», 2009. – 504 с.
6. *Батурич В.В., Семенов Г.Д., Ващенко Ю.Н.* Особенности термо-, механо-, химической модификации регенератных композиций, получаемых из отходов резин на основе фторэластомеров // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 4. – С.82-87
7. *Уолл Л.* Фторэластомеры: Пер. с англ. / Ред. Кнунянца И.Л., Пономаренко В.А. – М.: Мир, 1975. – 448 с.
8. *Донцов А.А., Тарасова З.Н., Шеринев В.А.* Некоторые новые представления о процессе (сшивания) вулканизации эластомеров // *Коллоидный журн.* – 1973. – Т.35. – № 2. – С.211-225.

Поступила в редакцию 25.03.2013