

Ю. В. Коровина, аспирант; Е. И. Щербина, профессор;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник

ГИДРИРОВАННЫЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Hydrogenated nitrile rubbers. Properties and application.

В последние годы развитие отечественного автомобилестроения значительно отстает от зарубежного, что связано с несоответствием основных комплектующих изделий мировым стандартам. В связи с этим в целях повышения технического уровня продукции в Республике Беларусь созданы программы по разработке и производству высококачественных комплектующих изделий для транспортного машиностроения на основе новых специальных полимерных и эластомерных композиций. Не последнее место в общей массе комплектующих изделий занимают резинотехнические изделия (РТИ). Для производства РТИ с комплексом свойств, не уступающим западным аналогам, необходимо применение новых эластомерных материалов.

В настоящее время бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) являются одним из основных типов каучуков для изготовления маслбензостойких РТИ со специальным комплексом свойств. Доля потребления БНК в промышленности РТИ составляет 10% от общего объема потребления всех синтетических каучуков. Однако традиционные бутадиен-нитрильные каучуки не обеспечивают требований, предъявляемых к эксплуатации изделий, используемых в автомобильной, авиационной и других отраслях промышленности, где требуются каучуки, обладающие высокой теплостойкостью, стойкостью к окислению, действию сероводорода, окисленного топлива и т. д.

Вышеперечисленное обусловило необходимость широких научных исследований по изучению новых марок каучуков специального назначения. Большой интерес в этой области представляют гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК) благодаря повышенной теплостойкости в сочетании с высокими маслбензостойкостью и озоностойкостью [1].

Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки получают путем гидрирования бутадиен-нитрильных каучуков при определенных условиях. Тщательный подбор катализаторов, температуры и давления в процессе гидрирования позволяет осуществлять насыщение двойных связей, не затрагивая более стабильную тройную связь в $N\equiv C$ -группе. Таким образом, получаемый каучук, сохраняя высокую маслбензостойкость бутадиен-нитрильных каучуков, за счет насыщенной основной полимерной цепи приобретает повышенные тепло- и озоностойкость (рис. 1).

В настоящее время за рубежом производят широкий ассортимент ГБНК как высокотемпературной ($30-50^\circ C$), так и низкотемпературной ($5-8^\circ C$) полимеризации. Каучуки различают по содержанию звеньев нитрила акриловой кислоты (НАК), типу эмульгатора, структуре, степени непредельности, антиоксиданту и т. д.

Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки в Российской Федерации в настоящее время не выпускаются. В табл. 1 представлены крупнейшие производители и выпускаемые ими торговые марки ГБНК.

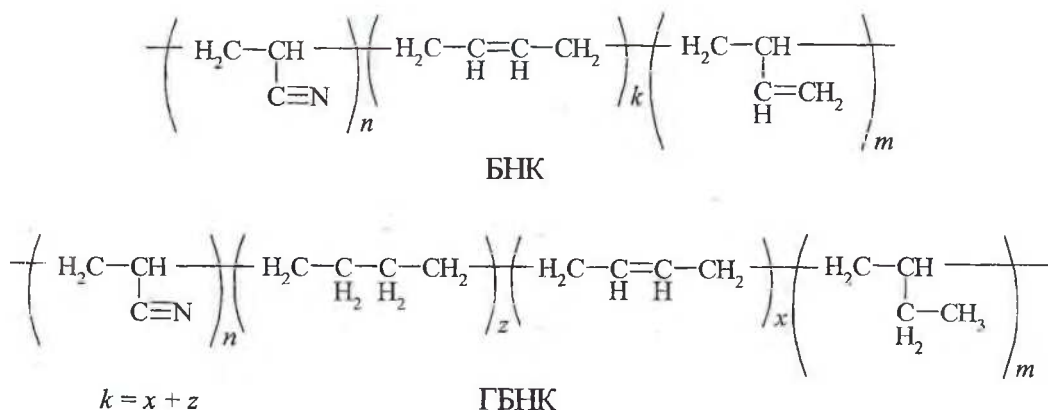


Рис. 1. Структура макромолекул БНК и ГБНК

Таблица 1
Крупнейшие производители ГБНК
и их торговые марки

Страна	Фирма	Марка
Япония	Nippon Zeon	Zetpol
Германия	Bayer	Therban
Канада	Polysar	Tornac

Следует отметить, что гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки с остаточной непредельностью ниже 1% вулканизируются только пероксидными вулканизирующими системами, а с непредельностью выше 1% могут вулканизоваться как серными, так и пероксидными вулканизирующими системами [2].

Целью данной работы является сравнение свойств вулканизатов на основе БНК и ГБНК, полученных при одинаковом режиме смешения и вулканизации.

В работе использовался гидрированный бутадиен-нитрильный каучук с остаточной непредель-

ностью 4% и содержанием НАК приблизительно 34 мас. % и бутадиен-нитрильный каучук с содержанием НАК приблизительно 34–40% [2].

Приготовление резиновых смесей на основе БНК и ГБНК осуществлялось по стандартным методикам. В качестве стандартной использовалась смесь, в которую входят каучук, сера, сульфенамид Ц и технический углерод в соотношениях, принятых для БНК.

Изготовление образцов осуществляли на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков. Температура смешения не превышала 70°C. Вулканизацию образцов резиновых смесей осуществляли в гидравлическом прессе в пресс-формах при температуре 145±3°C в течение 40 мин. Охлаждали образцы после вулканизации под давлением до комнатной температуры. Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ГОСТ 7738-65. Стандартный рецепт резиновой смеси представлен в табл. 2.

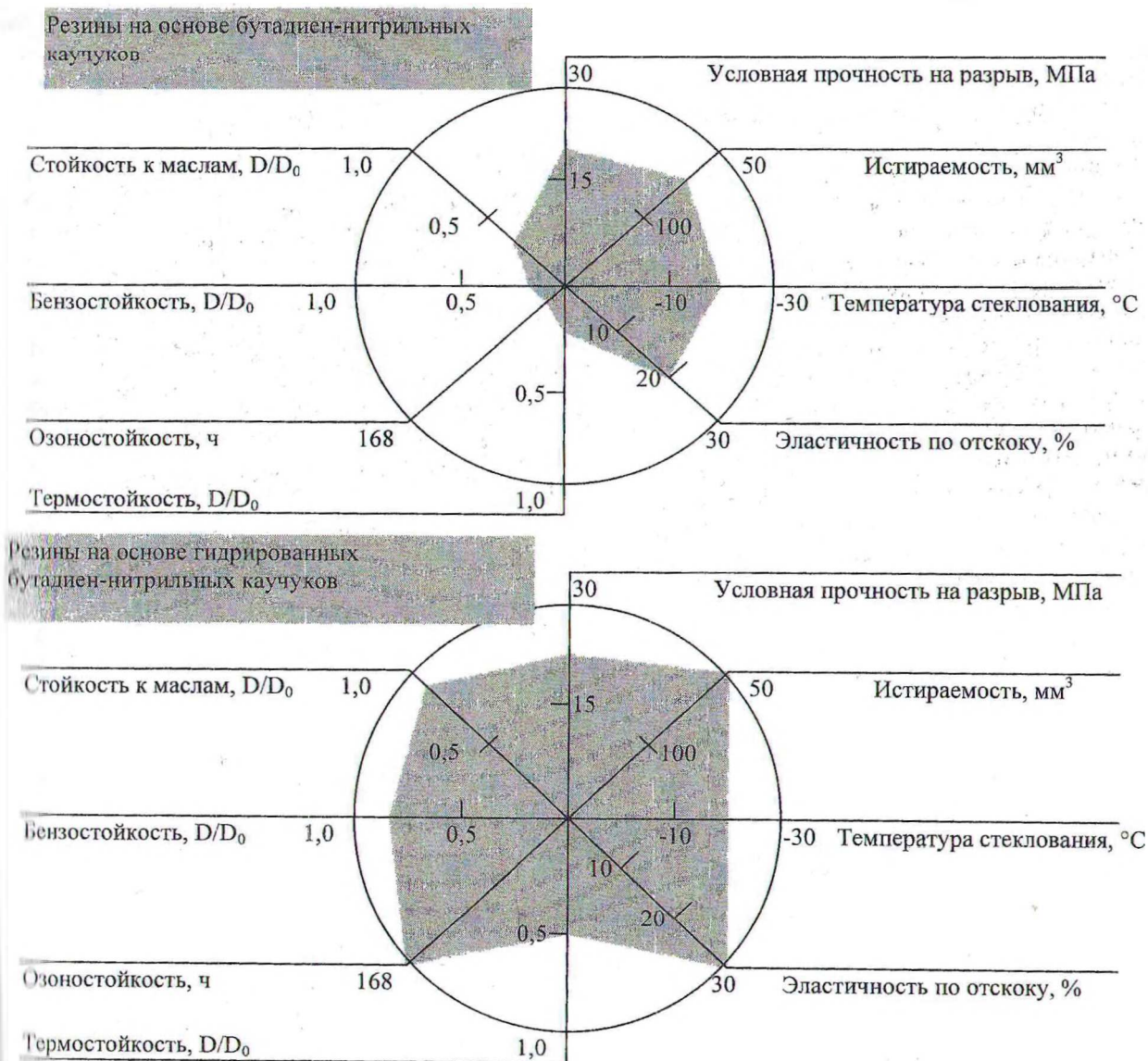


Рис. 2. Сопоставление свойств вулканизатов на основе БНК и ГБНК

Таблица 2

Рецептура стандартной резиновой смеси

Наименование ингредиента	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Каучук	100,0
Сера	1,5
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	1,0
Белила цинковые (оксид цинка)	5,0
Технический углерод марки П-324	45,0
Стеариновая кислота	1,5

Образцы испытывали по методикам ГОСТ:

• упруго-прочностные свойства при растяжении (условная прочность при растяжении) – по ГОСТ 270-75;

- эластичность по отскоку – по ГОСТ 27110-86;
- истираемость – по ГОСТ 426-77;
- маслбензостойкость – по ГОСТ 9.030-74;
- озоностойкость – по ГОСТ 9.026-74;
- термостойкость – по ГОСТ 9.033-74.

Приведенные данные о температуре стеклования исследуемых каучуков взяты из литературы [3].

Полученные результаты представлены в виде диаграмм на рис. 2.

Как видно из диаграмм, такие показатели, как маслбензостойкость, термо- и озоностойкость, у вулканизатов на основе ГБНК превосходят в несколько раз аналогичные показатели у вулканизатов на основе БНК. Это объясняется тем, что двойные связи в макромолекуле БНК более подвержены атаке кислородом, озоном и другими окисляющими агентами, что приводит к разрушению полимера. Образующиеся при гидрировании насыщенные связи в основной цепи макромолекулы ГБНК менее склонны к окислению и тем самым увеличивают устойчивость данного полимера к старению и, соответственно, повышают его маслбензостойкость, термо- и озоностойкость.

Разряженная вулканизационная сетка у вулканизатов на основе ГБНК обуславливает меньший коэффициент внутреннего трения по сравнению с вулканизатами на основе БНК, что приводит к увеличению эластичности вулканизатов на основе ГБНК. Лучшая истираемость у вулканизатов на основе ГБНК объясняется повышенной эластичностью и гибкостью макромолекул каучука, а также хорошей устойчивостью к старению вулканизатов на основе ГБНК [4, 5]. Температура стеклования определяется содержанием НАК, а т. к. оно одинаково в обоих каучуках, то данный показатель имеет равное значение для БНК и ГБНК [3].

Таким образом, базируясь на полученных результатах сравнения свойств резин на основе БНК и ГБНК, можно сделать вывод, что освоение нового поколения гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков и их модификаций для создания резин и изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах при высоких температурах, является перспективным направлением.

Литература

1. Современное состояние и приоритеты развития мирового производства неформовых и формовых резинотехнических изделий: Аналитич. обзор. информ. / Центр. науч.-исслед. ин-т информ. и техн.-эконом. исслед. нефтеперерабат. и нефтехим. пром.-ти. – М., 1999. – 234 с.
2. Werner Hofman. Rubber technology handbook. – Munich.: Oxford Univ. Press, 1989. – 611 с.
3. Махлис Ф. А., Федюкин Д. Л. Технические и технологические свойства резин. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
4. Гормонов И. В. Синтетический каучук. – Л.: Химия, 1983. – 560 с.
5. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.