

УДК 678. 742 – 944. 23(048)

НОВЫЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ КАУЧУКИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ГАЛОИДНОЙ МОДИФИКАЦИИ В РЕЦЕПТУРАХ ШИННЫХ РЕЗИН

Ю.О. Андриасян, старший научный сотрудник, ** А.Е. Корнев, профессор, *А.П. Бобров, зам. директора по технологии, * Т.Н. Дворяшина, аспирант, *И.А. Михайлов, аспирант, *А.А. Попов, зам. директора *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва ** кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева МИТХТ им. М.В. Ломоносова ***ОАО Московский шинный завод e-mail: andriasyan.49@mail.ru*

С учётом современных требований создана новая альтернативная технология получения хлорсодержащих эластомеров, основанная на твердофазной (механохимической) галоидной модификации. Новые хлорсодержащие каучуки, произведённые по данной технологии, хорошо зарекомендовали себя в условиях резинового производства.

Ключевые слова: галоидная модификация, каучук, технология, механохимия, хлорсодержащий этиленпропилен-диеновый каучук (ХЭПДК), хлорсодержащий бутилкаучук (ХБК), эластомер, галоидсодержащий, резиновая смесь, резина, неопределённость, сульфанизация.

Исторически галоидная модификация (ГМ) высокомолекулярного соединения была осуществлена в 1859 году, модификации был подвергнут натуральный каучук (НК), растворенный в четыреххлористом углероде, через который пропускали газообразный хлор. Модифицированный НК представлял собой порошкообразный продукт с содержанием связанного хлора до 62-68 % масс. который не обладал свойствами эластомера [1, 2]. Галоидную модификацию НК, без сомнения, можно отнести к одной из первых попыток предания новых свойств известному полимеру посредством осуществления химической модификации.

В настоящее время ГМ полимеров, наряду со способами получения галогенсодержащих полимеров посредством синтеза, является одним из интенсивно развивающихся направлений в области получения хлорсодержащих полимеров. В результате осуществления ГМ полимеров, имеющих технологически отлаженное, крупнотоннажное промышленное производство, удается получать эластомерные материалы и композиты с широким комплексом новых специфических свойств: высокой адгезией к различным субстратам, огне-, масло-, бензо-, тепло-, озоностойкостью, негорючестью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и микроорганизмов, высокой прочностью, газонепроницаемостью и др.

К настоящему времени мировой полимерной промышленностью освоено производство таких широко распространенных полимеров галоидной модификации, обладающих свойствами эластомеров, как: хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), хлорированный полиэтилен (ХПЭ), хлорированный и бромированный бутилкаучуки (ХБК, ББК) и в небольшом объеме хлорированные этиленпропиленовые (ХЭПК) и этиленпропилендиеновые (ХЭПДК) каучуки.

В предлагаемой статье рассматриваются вопросы, касающиеся получения и переработки, перспективных с точки зрения применения в резиновой промышленности, хлорсодержащих каучуков галоидной модификации, таких как ХБК и ХЭПДК. Перспективность их производства и применения заключается в специфических свойствах этих каучуков (высокая газонепроницаемость ХБК и высокая тепло-, озоностойкость ХЭПДК). Эти свойства обусловлены структурой как исходных (БК и ЭПДК), так и хлорсодержащих каучуков (ХБК и ХЭПДК).

Первоначально, до осуществления галоидной модификации каучуков БК и ЭПДК, были предприняты попытки использования резин на основе этих каучуков с целью создания изделий из эластомерных материалов, отличающихся высокой газонепроницаемостью и высокой тепло- и озоностойкостью. В процессе изучения свойств резиновых смесей и

резин из этих каучуков было обнаружено, что по технологичности получения и переработки резиновые смеси имели неудовлетворительные характеристики. С целью улучшения технологических характеристик резиновых смесей была предпринята попытка совмещения каучуков БК и ЭПДК с диеновыми каучуками (натуральным каучуком, синтетическим изопреновым каучуком СКИ-3 и др.). Однако такое совмещение не привело к положительному решению данной проблемы. Если изготовление и переработка резиновых смесей на основе совмещенных систем каучуков с технологической точки зрения затруднений не вызывали, то создание резиновых изделий, способных к эксплуатации, не представлялось возможным. Причина заключалась в том, что при совмещении каучуков, отличающихся по своей неопределенности, в случае применения серной вулканизации отсутствовала совулканизация, между фазами совмещаемых каучуков [3]. Таким образом, в резинах на основе совмещенных систем отсутствовала единая пространственная вулканизационная сетка. В процессе вулканизации происходило перераспределение, посредством диффузии, ускорителя и вулканизирующего агента из фазы каучука с меньшей неопределенностью (БК, ЭПДК) в фазу каучука с высокой неопределенностью (НК, СКИ-3). Полученные резины не удовлетворяли по своим прочностным и динамическим характеристикам.

Было предложено множество решений данной проблемы, однако наиболее эффективным из предложенных решений оказалось решение, предусматривающее введение в макромолекулярную структуру каучука с малой неопределенностью небольшого количества галогена [4, 5]. Это придавало каучуку дополнительную функциональность, а, следовательно, и более высокую скорость вулканизации. Оптимальным содержанием галогена считали такое, при котором не происходило ухудшения специфических свойств исходных каучуков и дополнительно приобреталась способность галоидсодержащего каучука совулканизовываться с высоконепределенными эластомерами.

Исторически сложилось так, что наиболее востребованным в шинной промышленности оказался каучук ХБК. Каучук же ХЭПДК получил ограниченное применение по причине того, что в резиновой технологии требуемый уровень озоностойкости резин традиционно создавали введением химических антиоксидантов. Озоностойкость резин по

длительности совпадала со временем эксплуатации данного резинового изделия. Здесь необходимо заметить, что для изделий с длительным сроком эксплуатации такая защита весьма малоэффективна по причине выветывания антиоксидантов из резины. Следует отметить, что доля таких изделий в общей массе выпускаемой резиновой продукции весьма незначительна.

На первом этапе промышленного производства хлорсодержащих каучуков галоидной модификации особых проблем не возникло, потребность в последних постоянно росла, что способствовало пуску новых предприятий по производству этих каучуков. Однако здесь необходимо принять к сведению, что практически со времени осуществления галоидной модификации натурального каучука в 1859 году в технологии получения хлорсодержащих каучуков ничего практически не изменилось. С некоторыми несущественными изменениями эта технология сохранилась до настоящего времени. Суть данной технологии [6], или как ее называют специалисты «растворной технологии», заключается в том, что на первой стадии подлежащий модификации полимер растворяют в органическом растворителе. Из технологических соображений концентрация раствора не должна превышать 10%. Затем через полученный раствор полимера пропускается газообразный галоген (хлор или бром), после достижения заданного содержания галогена в полимере процесс приостанавливают. Далее следует стадия высадки полученного хлорсодержащего полимера, его промывка и нейтрализация, затем следует стадия сушки упаковки и складирования. В качестве побочного процесса здесь можно рассматривать рекуперацию растворителя. Всевозможные усовершенствования данной технологии заключались в замене газообразного галогена на галогенсодержащие органические соединения, что, в сущности, не способствовало упрощению и не делало его экологически более безопасным. В целом, растворная технология получения хлорсодержащих каучуков представляется многостадийным процессом, который с точки зрения современных достаточно жестких экологических требований не выдерживает никакой критики.

Принимая во внимание вышеприведенные недостатки растворной технологии получения хлорсодержащих каучуков, в конце 90-х годов прошлого столетия содружеством ученых и специалистов Московской государственной

академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, научно-производственного объединения фирм «Поликров» и Московского шинного завода была разработана и предложена альтернативная технология получения хлорсодержащих каучуков [7]. Отличительной особенностью новой технологии является техническая простота осуществления основного процесса получения хлорсодержащего каучука и его экологическая безопасность.

Разработанная технология основана на твердофазной (механохимической) модификации исходных каучуков хлорсодержащими органическими соединениями, являющимися экологически безопасными в процессе осуществления галоидной модификации. Разработанная технология имеет патентную защиту и предусматривает получение не только каучуков ХБК и ХЭПДК, но и других (предельных и непредельных) каучуков. В рамках вновь разработанной технологии освоен опытно-промышленный выпуск каучуков ХБК-2,5 и ХЭПДК-2,0 (цифра

указывает на содержание связанного хлора в каучуке).

На Московском шинном заводе было проведено лабораторно-промышленное опробование каучука ХБК-2,5 в рецептурах резин гермослоя радиальных шин бескамерной конструкции. Суть проведенных исследований заключалась в замене серийно применяемого в рецептуре резин гермослоя хлорсодержащего каучука НТ-1066 (производства США) на каучук ХБК-2,5. Проведенные исследования показали, что изготовление и переработка резиновых смесей с новым каучуком ХБК-2,5 на технологическом оборудовании затруднений не вызывали. Были изучены пластоэластические, физико-механические и некоторые специфические свойства серийных и опытных резиновых смесей и их вулканизатов, содержащих каучук ХБК-2,5. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что по пластичности, вязкости по Муни и когезионной прочности опытная и серийные резины существенно не различались.

Таблица 1. Свойства резиновых смесей и резин для герметизирующего слоя радиальных шин с применением серийного хлорбутилкаучука ХБК НТ- 1066 и ХБК-2,5.

Показатели	НТ-1066	ХБК-2,5
Пластичность, усл. ед.	0.37	0.40
Когезионная прочность, МПа	3.49	3.45
Вязкость по Муни (100 °С), усл. ед.	58.5	66.0
Испытания на пластометре «Фаэрстон»		
Время истечения резиновой смеси, с	25.8	16.2
Усадка, %	62.0	58.5
Испытания на реометре «Монсанто»		
Крутящий момент, дН·м		
минимальный	9.0	9.8
максимальный	16.0	24.5
Время начала вулканизации, мин.	4.4	9.3
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	7.9	9.4
Оптимальное время вулканизации, мин.	17.0	20.0
Физико-механические показатели		
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	4.2	6.9
Условная прочность при растяжении, МПа	10.5	10.0
Относительное удлинение при разрыве, %	650	550
Соппротивление раздиру, кН/м	31	39
Газопроницаемость (по водороду), л/(м ² ·сут)	0.49	0.52

Испытание резиновых смесей на пластометре «Фаэрстон» выявило более высокую текучесть опытной резины с каучуком ХБК-2,5.

Изучение вулканизационных характеристик исследуемых резиновых смесей на

реометре «Монсанто» показало, что опытные смеси с каучуком ХБК-2,5 почти в два раза превосходят серийные по времени начала вулканизации и имеют более высокую скорость вулканизации в основном периоде, что весьма важно с технологической точки

зрения.

Изучение физико-механических характеристик исследуемых резин показало, что по условному напряжению при удлинении 300 % опытная резина намного превосходит серийную, а по прочности, относительному удлинению и прочности на раздир существенных различий между опытной и серийной резинами не наблюдается. Значения газопроницаемости (по водороду) опытной и серийной резин близки.

Таким образом, показано, что по своим характеристикам новый хлорсодержащий бутилкаучук ХБК-2,5 в полной мере соответствует требованиям к галогенсодержащим бутилкаучукам, применяемым в производстве резин гермослоя.

Следующий этап наших исследований был посвящён изучению возможности применения нового хлорсодержащего каучука ХЭПДК-2 в рецептурах резин для боковин радиальных шин и резин для производства диафрагм форматоров-вулканизаторов.

Как известно в процессе эксплуатации шин резина боковин подвергается деформациям, что является причиной интенсивного тепловыделения. Повышенная температура способствует преждевременному тепловому и озонному старению резины боковин шин. Для защиты резины боковин от теплового и озонного старения традиционно в рецептуру резин вводят химически синтезированные антиоксиданты [8].

В процессе эксплуатации шин происходит «выпотевание» защитных средств, поскольку они химически не связаны с эластомерной матрицей; всё это способствует преждевременному старению и разрушению боковин шин. Учитывая, что часть шин после эксплуатации может подвергаться восстановлению, представляет определённый практический интерес увеличение тепло- и озоностойкости боковин шин посредством введения защитного компонента, способного встраиваться в эластомерную матрицу с помощью химических связей. Роль такого компонента может выполнять новый хлорсодержащий каучук ХЭПДК-2, так как известно, что он обладает способностью совулканизовываться с высоконепредельными каучуками, входящими в состав рецепта резин для боковин. Известно также, что для увеличения озоностойкости резин из диеновых каучуков достаточно введения 20-30 масс. ч. каучука ХЭПДК-2 [9].

В данном конкретном случае нами изучена возможность применения каучука

ХЭПДК-2 в рецептурах резин для боковин радиальных шин, эластомерная часть которых содержит диеновые каучуки СКИ-3 и СКД в соотношении (50:50). Соотношение каучуков СКИ-3:СКД:ХЭПДК-2 в опытной резине составляло 50:20:30 и 50:30:20. Химические антиоксиданты в опытные резиновые смеси не вводили.

Было установлено, что изготовление и переработка резиновых смесей с каучуком ХЭПДК на технологическом оборудовании затруднений не вызывали. Были изучены пластоэластические, физико-механические и некоторые специфические свойства серийных и опытных резин. Экспериментальные данные, полученные в результате проведённых исследований, приведены в табл. 2.

Из приведенных в таблице данных видно, что пластоэластические характеристики серийной и опытных резин имеют близкие значения. Что касается физико-механических характеристик, то у опытных резин почти вдвое выше условное напряжение при удлинении 300 % и несколько выше условная прочность при растяжении и твердость по ТМ-2. Значение эластичности по отскоку, сопротивления разрастанию трещин и динамической выносливости при многократном растяжении опытных и серийной резины практически близки. Особо следует отметить, что по теплостойкости и озоностойкости опытные резины почти вдвое превосходят серийную резину, содержащую антиоксиданты.

Таким образом, проведенные исследования показали, что новый хлорсодержащий каучук ХЭПДК-2 в рецептурах резин для боковин шин может использоваться в качестве полимерного антиоксиданта.

Как показывает практика, основными причинами выхода из строя диафрагм форматоров-вулканизаторов является низкая способность к эластическому восстановлению резин на основе бутилкаучуков, приводящая к «разнашиваемости» диафрагмы, и высокая степень «осмоляемости» рабочей поверхности диафрагм. С целью устранения этих недостатков нами была изучена возможность замены каучука СКЭПТ-60 в рецептуре серийных резин (смоляной вулканизации) для диафрагм на новый хлорсодержащий этиленпропилен-диеновый каучук ХЭПДК-2.

В рецептуру серийной резины для изготовления диафрагм входят каучуки БК-1675 и СКЭПТ-60 в соотношении (85:15), в опытной резине СКЭПТ-60 заменяли на такое

же количество каучука ХЭПДК-2. Известно, что хлорсодержащие соединения способны активировать смоляную вулканизацию

бутилкаучука, являющегося основным эластомерным компонентом диафрагменных резин [1].

Таблица 2. Свойства изученных серийных и опытных резиновых смесей и резин на основе каучуков СКИ-3, СКД и ХЭПД-2.

Показатель	Серийная резина*	Опытная резина	
		1**	2***
Вязкость по Муни (120 °С), усл. ед.	43	45	47
Пластичность	0.44	0.44	0.36
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	3.7	7.2	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	15.7	20.5	18.4
Относительное удлинение при разрыве, %	770	600	610
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	14	15	13
Коэффициент теплового старения (100 °С, 72 ч)			
по прочности	0.56	0.85	0.82
по относительному удлинению	0.63	0.92	0.91
Коэффициент озоностойкости при динамических испытаниях ($\epsilon = 20\%$)	0.52	0.95	0.92
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	56	60	62
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	41	42	44
при 100 °С	47	50	52
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов	>252	>252	>252
Динамическая выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	>50	>50	>50

* На основе каучуков СКИ-3 – СКД (50:50),

** На основе каучуков СКИ-3 – СКД – ХЭПДК-2 (50:30:20),

*** На основе каучуков СКИ-3 – СКД – ХЭПДК-2 (50:20:30).

Проведенные исследования показали, что изготовление и переработка резиновых смесей с каучуком ХЭПДК-2 на технологическом оборудовании затруднений не вызывали.

Были изучены пластоэластические, физико-

механические и некоторые специфические характеристики серийной и опытных резиновых смесей и резин. Экспериментальные данные, полученные в результате проведенных исследований, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства изученных серийных и опытных резиновых смесей и резин для производства диафрагм форматоров-вулканизаторов.

Показатель	Серийная резина	Опытная резина
Пластичность, усл. ед.	0.41	0.42
Вязкость по Муни (140 °С), усл. ед.	37	36
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	5.0	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	10.2	12.6
Относительное удлинение при разрыве, %	620	600
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	34	20
Сопротивление раздиру, кН/м	60	63
Коэффициент теплового старения по прочности (180 °С, 24 ч)	0.6	0.6
Коэффициент температуростойкости по прочности при 100 °С	0.7	0.62
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	74	78
Динамическая выносливость при многократном растяжении ($\epsilon_{дин} = 50\%$; $\epsilon_{ст} = 37.5\%$), тыс. циклов	42	>50
Ползучесть (160 °С, 24 ч, 0.3 МПа), мм	119	53
Эластичность по отскоку*, %	13/18	18/32
Эластичность по отскоку*, после старения, %	16/28	18/30
Осмоляемость, %	1.2	0.6

* В числителе при 20 °С, в знаменателе при 100 °С.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, пластичность и вязкость (по Муни) опытной и серийной резиновых смесей имеют близкие значения. У опытной резины несколько выше значения условного напряжения при удлинении 300 %, условной прочности при растяжении, сопротивления раздиру, твердости, эластичности по отскоку и динамической выносливости.

Следует отметить, что по сравнению с серийной резиной у опытной резины в полтора раза ниже относительное остаточное удлинение после разрыва, тогда как значения относительного удлинения при разрыве почти одинаковы; «осмоляемость» и ползучесть при 160 °С ниже (в два и более раз).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение

нового хлорсодержащего каучука ХЭПДК-2 в рецептуре резин для изготовления диафрагм форматоров-вулканизаторов позволит увеличить время эксплуатации диафрагм.

В заключение следует отметить, что разработанная новая технология получения хлорсодержащих каучуков позволяет производить вполне конкурентоспособные хлорсодержащие каучуки ХБК-2,5 и ХЭПДК-2. Как показали проведенные исследования каучук ХБК-2,5, хорошо зарекомендовал себя в условиях резинового производства, а каучук ХЭПДК-2 не имеющий аналогов на рынке синтетических каучуков, может быть с успехом использоваться как полимерный антиоксидант в резинах на основе диеновых каучуков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Донцов, А. А. Хлорированные полимеры / А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая. – М. : Химия, 1979. – 232 с.
2. Ронкин, Г. М. Современное состояние производства и применения хлорированных полиолефинов. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – 81 с
3. Чиркова, Н. В. Резиновые смеси на основе комбинаций каучуков / Н. В. Чиркова, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1974. – 62 с.
4. Morrissey, R. T. Halogenation of Ethylene Propylene Diene Rubbers / R. T. Morrissey // Rubber Chem. And Technol. – 1971. – Vol. 44, № 4. – P. 1025–1042.
5. Ронкин, Г. М. Исследование процесса хлорирования этиленпропилен-диеновых сополимеров и свойства полученных модификаций / Г. М. Ронкин [и др .] // Промышленность СК. – 1981, № 6. – С. 8–11.
6. Ронкин, Г. М. Хлорсульфированный полиэтилен. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 101 с.
7. Андриасян, Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации : дис...докт. тех. наук : 05. 17. 06 / Андриасян Юрий Оганесович. – М. , 2004. – 362 с.
8. Рагулин, В. В. Производство пневматических шин / В. В. Рагулин. – М. : Химия, 1965. – 504 с.
9. Андриасян, Ю. О. Исследование свойств резиновых смесей и вулканизаторов на основе совмещенных систем ненасыщенных каучуков с галогенированными этиленпропиленовыми каучуками : дис...канд. техн. наук : 05. 17. 12 / Андриасян Юрий Оганесович. – М. , 1981. – 212 с.