

## МОРОЗОСТОЙКАЯ РЕЗИНА НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО И ГИДРИНОВЫХ КАУЧУКОВ

Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов

Николай Филиппович Ушмарин

АО «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева», Социалистическая, 1, Чебоксары, Российская Федерация, 428006

E-mail: ushmarin@mail.ru

Евгений Николаевич Егоров, Николай Иванович Кольцов\*

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: enegorov@mail.ru, koltsovni@mail.ru \*

*Изучено влияние гидриновых каучуков на пласто-эластические, реометрические, физико-механические свойства и морозостойкость маслобензостойкой резиновой смеси типа В-14. Исследование проведено с целью подбора состава резиновой смеси, обладающей стойкостью к пониженным температурам, и повышенными эксплуатационными свойствами. В состав исследуемой резиновой смеси с серной системой вулканизации входили бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18АМН (сополимер бутадиена и акриланитрила) и гидриновые каучуки Т-3000 и Т-6000 (сополимеры эпихлоргидрина, этиленоксида, пропиленоксида и аллилглицидилового эфира), дифенилгуанидин, оксид цинка, агидол-2, технический углерод П 803, дибутилсебацат и другие ингредиенты. Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Для полученных вариантов резиновой смеси исследовались пласто-эластические свойства на вискозиметре MV 3000 и вулканизационные характеристики на реометре MDR 3000 фирмы «Моп Тесч». Изготовленную резиновую смесь вулканизовали в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э при температуре 150 °С в течение 40 мин. Исследования упруго-прочностных свойств резин осуществлялись согласно стандартам, существующим для резиновой промышленности. Морозостойкость резины исследовали путем определения температурного предела хрупкости и методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Изучение термоагрессивостойкости вулканизатов проводилось путем определения изменения их упруго-прочностных свойств после длительного теплового воздействия воздуха и стандартной жидкости СЖР-1, а также изменения объема и массы после выдержки в техническом масле АМГ-10. В результате проведенных исследований установлено, что резиновая смесь на основе комбинации каучуков БНКС-18АМН и Т-6000 может применяться для изготовления морозостойких резинотехнических изделий и уплотнительных элементов для нефтегазодобывающей промышленности, способных работать при повышенных температурах с улучшенными упруго-прочностными и эксплуатационными свойствами.*

**Ключевые слова:** каучуки, резина, морозостойкость, упруго-прочностные и эксплуатационные свойства

## FROST-RESISTANT RUBBER ON BASE OF COMBINATION OF BUTADIENE-NITRILE AND HYDRIN RUBBERS

N.F. Ushmarin, E.N. Egorov, N.I. Koltsov

Nikolay F. Ushmarin

The Joint Stock Company "Cheboksary Production Association named after V.I. Chapayev", Socialist st., 1, Cheboksary, 428006, Russia  
E-mail: ushmarin@mail.ru

Evgeniy N. Egorov, Nikolay I. Kol'tsov \*

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia  
E-mail: enegorov@mail.ru, koltsovni@mail.ru \*

*The influence of hydrin rubbers on the plastic-elastic, rheometric, physical-mechanical properties and frost resistance of oil-and-petrol resistant rubber mixture of B-14 type was studied. The study was carried out with the purpose of selecting the composition of the rubber mixture, which is resistant to low temperatures and has increased operational properties. The composition of the test rubber mixture with a sulfur vulcanization system consisted of butadiene-nitrile rubber BNKS-18AMN (copolymer of butadiene and acrylonitrile) and hydrin rubbers T-3000 and T-6000 (copolymers of epichlorohydrin, ethylene oxide, propylene oxide and allyl glycidyl ether), diphenylguanidine, zinc oxide, Agidol-2, technical carbon P 803, dibutyl sebacate and other ingredients. Rubber mixture was prepared by mixing caoutchoucs with ingredients on lab rolls LB 320 150/150. For the rubber mixture variants, the elastomeric properties on the viscosimeter MV 3000 and the vulcanization characteristics on the rheometer MDR 3000 of firm «Mon Tech» were investigated. The rubber mixture was vulcanized in a two-storey hydraulic electrically heated press VP-400-2E at a temperature of 150 °C for 40 min. Studies of the elastic-strength properties of rubber were carried out in accordance with the standards existing for the rubber industry. The frost resistance of rubber was investigated by determining the temperature limit of brittleness and by of method differential scanning calorimetry. The study of thermo-aggression resistance of vulcanizates was carried out by determining the change in their elastic-strength properties after prolonged thermal exposure to air and standard liquid SZHR-1, as well as changes in volume and mass after aging in technical oil AMG-10. As a result of the research it was established that the rubber mixture based on the combination of BNKS-18AMN and T-6000 rubbers can be used for the manufacture of frost-resistant rubber products and sealing elements for oil and gas industries that can work at elevated temperatures with improved elastic-strength and operational properties.*

**Key words:** caoutchoucs, rubber, frost resistance, elastic-strength and operational properties

### Для цитирования:

Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Морозостойкая резина на основе комбинации бутадиен-нитрильного и гидриновых каучуков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 60–64.

### For citation:

Ushmarin N.F., Egorov E.N., Koltsov N.I. Frost-resistant rubber on base of combination of butadiene-nitrile and hydrin rubbers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 60–64.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время потребность в термоагрессивостойких резинотехнических изделиях (РТИ) и уплотнительных элементах высокого качества, которые могут длительно работать в жестких условиях эксплуатации, в частности, в условиях пониженных температур, достаточно велика [1].

Для получения стойких к низким температурам резин могут использоваться бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) с низким содержанием акрилонитрила [2]. На сегодняшний день в промышленности применяются резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН, которые в зависимости от рецептуры и содержания пластификаторов

работоспособны при температурах до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако, в результате контакта с углеводородными средами (топливо, смазки и т.д.) происходит интенсивное вымывание пластификаторов, и резины на основе БНК теряют свою эластичность и морозостойкость. Поэтому целесообразно совмещение БНК с другими эластомерами, обладающими лучшими низкотемпературными свойствами [3]. Перспективными, но дорогими каучуками для изделий, работающих при низких температурах, являются синтетический пропиленоксидный каучук (СКПО) - сополимер пропиленоксида и аллилглицидилового эфира [4-6], а также гидриновые каучуки Т-3000 и Т-6000 фирмы "Zeon", которые характеризуются низкими температурами стеклования, что способствует получению морозостойких резин с их применением [3, 7-9]. Однако, вследствие необходимости проведения работ по адаптации СКПО к существующим технологиям производства РТИ на Стерлитамакском ОАО "Синтезкаучук", существенного прогресса в его использовании не наблюдается [2]. Тогда как гидриновые каучуки Т-3000 и Т-6000 начали занимать прочное место в производстве РТИ специального назначения и широко представлены на рынке сбыта каучуков. В связи с этим целью данной работы являлась разработка морозостойкой резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, за счёт введения в состав резиновой смеси гидриновых каучуков Т-3000 и Т-6000.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились с известной резиной 7-В-14, в которую для повышения морозостойкости вводили комбинации каучука БНКС-18АМН с гидриновыми каучуками Т-3000 и Т-6000. Кроме каучуков в состав резины входили: сера, тиазол 2-МБС, дифенилгуанидин, оксид цинка, агидол-2, технический углерод П 803, дибутилсебацат и другие ингредиенты. Каучук БНКС-18АМН представляет собой сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК), содержащий НАК в пределах 17-20%. Гидриновый каучук Т-3000 – это сополимер эпихлоргидрина, этиленоксида и аллилглицидилового эфира, каучук Т-6000 – сополимер эпихлоргидрина, пропиленоксида и аллилглицидилового эфира. Резиновую смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 путем смешения каучуков с ингредиентами. Для полученных вариантов резиновой смеси исследовались пласто-эластические свойства на вискозиметре MV 3000 и вулканизационные характеристики на реометре MDR 3000 фирмы «Mon Tech».

Изготовленную резиновую смесь вулканизовали в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 40 мин. Исследования свойств резин осуществлялись согласно стандартам, существующим для резиновой промышленности: упруго-прочностные свойства определяли по ГОСТ 270-75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263-75; твердость в международных – по ГОСТ 20403-75; морозостойкость резины исследовали путем определения коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  – по ГОСТ 13808-79, температурного предела хрупкости (ТПХ) – по ГОСТ 7912-74 и методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q200; стойкость к термическому старению – согласно ГОСТ 9.024-74 и действию агрессивных углеводородных сред – по ГОСТ 9.030-74.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены исследованные варианты резиновой смеси, их пласто-эластические, реометрические характеристики и упруго-прочностные свойства вулканизатов.

Таблица

Свойства резиновой смеси и вулканизатов  
Table. The properties of rubber mixtures and vulcanizates

Каучуки, показатели	Варианты резиновой смеси, мас. ч.			
	1	2	3	4
БНКС-18АМН	50	50	50	30
Т-3000	25	-	50	-
Т-6000	25	50	-	70
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$				
$M_{\max}$ , ед. Муни	79,63	86,83	75,06	91,97
$M_{\min}$ , ед. Муни	49,63	56,82	45,05	61,93
$t_5$ , мин	9,15	8,20	11,61	17,51
$t_{35}$ , мин	14,72	17,54	17,51	20,95
Вулканизационные характеристики резиновой смеси при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$				
$S_{\max}$ , дН·м	20,18	20,89	21,04	18,44
$S_{\min}$ , дН·м	2,45	2,70	2,28	3,03
$t_s$ , мин	0,72	0,69	0,79	0,69
$t_{90}$ , мин	2,25	2,00	3,23	2,87
Свойства вулканизатов (вулканизация $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 60 мин)				
$f_p$ , МПа	9,5	9,1	9,8	8,8
$\epsilon_p$ , %	170	175	170	183
H, ед. Шор А	80	85	88	87
Изменение свойств вулканизатов после старения на воздухе ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 72 ч)				
$\Delta f_p/f_p$ , %	-22,7	-16,7	-19,3	-18,5
$\Delta \epsilon_p/\epsilon_p$ , %	-42,9	-34,7	-37,5	-36,6
$\Delta H$ , межд. ед.	+3	+3	+2	+3

Изменение свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1 (100 °С, 24 ч)				
$\Delta f_p/f_p, \%$	-37,0	-17,9	-20,0	-19,5
$\Delta \epsilon_p/\epsilon_p, \%$	-28,6	-16,6	-20,5	-18,5
$\Delta H, \text{межд. ед.}$	-5	-3	-2	-3
Изменение объема и массы вулканизатов после выдержки в техническом масле АМГ-10 (70 °С, 24 ч)				
$\Delta V/V, \%$	+11,2	+7,6	+10,4	+9,0
$\Delta m/m, \%$	+7,0	+4,2	+6,3	+5,1

Из таблицы следует, что наименьшими величинами максимальной ( $M_{\max}$ ) и минимальной ( $M_{\min}$ ) вязкости характеризуется третий вариант резиновой смеси на основе комбинации каучуков БНКС-18АМН и Т-3000. Четвертый вариант резиновой смеси на основе комбинации БНКС-18АМН и Т-6000 обладает наибольшими значениями вязкости, а также времен начала ( $t_5$ ) и конца ( $t_{35}$ ) подвулканизации. На рис. 1 и в таблице приведены результаты исследования вулканизационных свойств резиновой смеси.

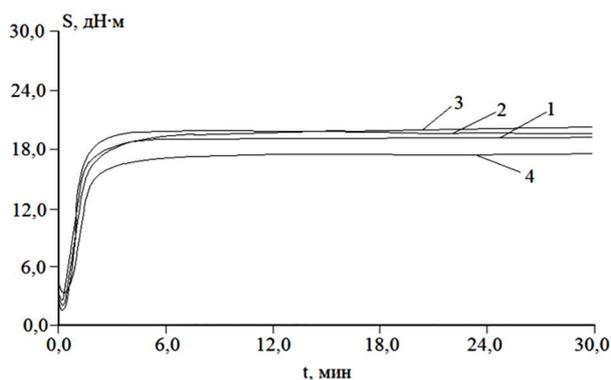


Рис. 1. Реометрические кривые резиновой смеси при 170 °С (номера кривых соответствуют номерам вариантов таблицы)  
 Fig. 1. Rheometric curves of rubber mixture at 170 °С (numbers of curves correspond to the numbers of variants of Table)

Как видно, для всех вариантов резиновой смеси ее минимальный крутящий момент ( $S_{\min}$ ) и время начала вулканизации ( $t_s$ ) практически одинаковы, тогда как максимальный крутящий момент ( $S_{\max}$ ) достигает наибольшей величины для третьего варианта резиновой смеси. Из приведенных в таблице упруго-прочностных свойств следует, что величины предела прочности при разрыве ( $f_p$ ) и твердости ( $H$ ) достигают максимальных значений для вулканизата третьего варианта резиновой смеси. Наибольшим относительным удлинением при растяжении ( $\epsilon_p$ ) обладает вулканизат четвертого варианта резиновой смеси. Результаты исследования морозостойкости показывают, что кристаллизация вулканизатов происходит в области температур от -65 °С до -60 °С (рис. 2).

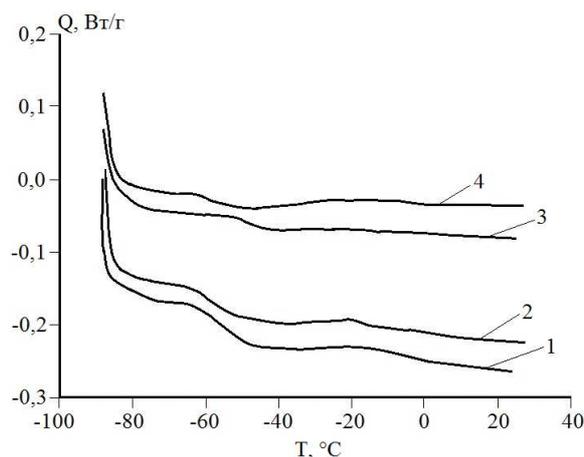


Рис. 2. Термограммы ДСК (кривые зависимости теплового потока  $Q$  от температуры  $T$ ) резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов таблицы)  
 Fig. 2. DSC-thermograms (curves of dependence of heat flux  $Q$  on temperature  $T$ ) of rubber composition (numbers of curves correspond to the numbers of variants of Table)

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре -55 °С для вулканизатов вариантов 1-4 составил: 0,21 0,30; 0,28; 0,36. Из рис. 3 следует, что наименьшей величиной ТПХ обладает вулканизат четвертого варианта резиновой смеси.

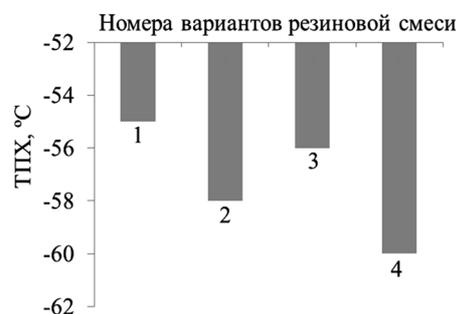


Рис. 3. Температурный предел хрупкости вулканизатов  
 Fig. 3. The temperature limit of fragility of vulcanizates

РТИ и уплотнительные элементы на основе резиновой смеси В-14 эксплуатируются в агрессивных углеводородных средах при повышенных температурах. Поэтому исследовалась термоагрессивостойкость вулканизатов путем определения изменения их упруго-прочностных свойств после длительного теплового воздействия воздуха и стандартной жидкости СЖР-1, а также изменения объема и массы после выдержки в техническом масле АМГ-10. Как видно из таблицы, для вулканизатов второго и четвертого вариантов резиновой смеси на основе комбинаций каучуков БНКС-18АМН и Т-6000 наблюдается наименьшее изменение упруго-прочностных свойств, объема и массы после воздействия перечисленных сред.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, нами разработана морозостойкая резина на основе комбинаций бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АМН и гидринового каучука Т-6000 при их соотношении 30:70 мас. ч. с улучшенными упруго-прочностными и эксплуатационными свойствами при пониженных и повышенных температурах, которая может применяться

для изготовления резинотехнических изделий и уплотнительных элементов для нефтегазодобывающей промышленности, работающих в арктических условиях.

*Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия. 1978. 528 с.
2. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков. *Электронный науч. журн. Труды Всерос. института авиац. материалов*. 2013. № 12. С. 370-374.
3. Говорова О.А., Морозов Ю.Л., Баженов Ю.П., Насыров И.Ш., Хвостик Г.М., Васильев В.А. Использование добавок эпихлоргидриновых и пропиленоксидных каучуков для расширения температурного интервала работоспособности резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Каучук и резина*. 2000. № 4. С. 18-20.
4. Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. Исследование низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиен-нитрильного каучуков. *Каучук и резина*. 2002. № 3. С. 6-10.
5. Петрова Н.Н., Портнягина В.В. Резины на основе смесей пропиленоксидного каучука и ультрадисперсного политетрафторэтилена. *Каучук и резина*. 2014. № 6. С. 40-43.
6. Морозов А.В., Муравьева Т.И., Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Аммосова В.Н., Загорский Д.Л. Исследование триботехнических и адгезионных свойств морозостойких резин. *Каучук и резина*. 2015. № 6. С. 22-26.
7. Румянцева А.В., Хвостик Г.М., Курлянд С.К., Петрова Г.П., Сидорович Е.А. Разработка композиций на основе пропиленоксидного каучука со специальными свойствами. *Тез. докл. II Всерос. конф. «Каучук и резина-2012: традиции и новации»*. Ч. 1. М.: ЦВК «Экспоцентр». 2012. С. 69.
8. Румянцева А.В., Клочков В.И., Курлянд С.К., Хвостик Г.М. Структура и свойства резин на основе органических оксидов. *Молодой ученый*. 2014. № 14.1. С. 39-44.
9. Карпова И.Б., Васильева А.С., Хасанов А.И., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Исследование температуры стеклования каучуков. Сб. тез. докл. III Всерос. научн. конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». Уфа: РИЦ БашГУ. 2015. С. 126-127.

## REFERENCES

1. Koshlev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. The general technology of rubber. M.: Khimiya. 1978. 528 p. (in Russian).
2. Chaiykun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Peculiarities of cold-resistant rubbers based on different caoutchoucs. *Elektroniy nauchnyy zhurnal "Trudi Vserossiyskogo instituta aviatsionnykh materialov"*. 2013. N 12. P. 370-374 (in Russian).
3. Govorova O.A., Morozov Yu.L., Bazhenov Yu.P., Nasyrov I.Sh., Khvostik G.M., Vasilyev V.A. Use of additives of epichlorohydrinic and propylene oxidic caoutchoucs for the expansion of temperature interval of operability of rubbers based on butadiene-nitrile caoutchouc. *Kautchuk i Rezina*. 2000. N 4. P. 18-20 (in Russian).
4. Petrova N.N., Popova A.F., Fedotova E.S. A study of low temperatures and hydrocarbonic environments on properties of rubbers based on propylene oxide and butadiene-nitrile caoutchoucs. *Kautchuk i Rezina*. 2002. N 3. P. 6-10 (in Russian).
5. Petrova N.N., Portnyagina V.V. Rubbers based on mixtures of propylene oxide caoutchouc and ultrafine polytetrafluoroethylene. *Kautchuk i Rezina*. 2014. N 6. P. 40-43 (in Russian).
6. Morozov A.V., Muravieva T.I., Petrova N.N., Portnyagina V.V., Ammosova V.N., Zagorskii D.L. Research of tribotechnical and adhesion properties of frost-resistant rubbers. *Kautchuk i Rezina*. 2015. N 6. P. 22-26 (in Russian).
7. Rumyantseva A.V., Khvostik G.M., Kurland S.K., Petrova G.P., Sidorovich E.A. Development of compositions based on propylene oxidic caoutchouc with special properties. *Proceedings of the II All-Russian Conference "Caoutchouc and rubber-2012: tradition and innovation"*. Part 1. M.: CVK "Ekspocentr". 2012. P. 69 (in Russian).
8. Rumyantseva A.V., Klochkov V.I., Kurland S.K., Khvostik G.M. The structure and properties of rubbers based on organic oxides. *Molodoiy ucheniy*. 2014. N 14.1. P. 39-44 (in Russian).
9. Karpova I.B., Vasilieva A.S., Khasanov A.I., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. Research of temperature glass caoutchoucs. Book of thesis of III All-Russian Scien. Conf. "Theoretical and experimental investigations of processes synthesis, modification and processing of polymers". Ufa: BashSU. 2015. P. 126-127 (in Russian).

*Поступила в редакцию 15.03.2017*

*Принята к опубликованию 27.06.2017*

*Received 15.03.2017*

*Accepted 27.06.2017*