

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.22, 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-27-32

*А. Ф. Федорова, М. Л. Давыдова, В. В. Павлова, Н. В. Шадрин, А. Р. Халдеева, М. Д. Соколова***ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТА
НА СВОЙСТВА ЭПИХЛОРИДРИНОВЫХ РЕЗИН*****Институт проблем нефти и газа СО РАН обособленное подразделение
ФГБУН Федеральный исследовательский центр Якутского научного центра СО РАН**

E-mail: faitalina@mail.ru

Исследовано влияние разных технологий введения пластификатора – диоктилсебацата на свойства резин на основе эпихлоридринового каучука марки Hydriin T-6000. При использовании технологии набухания каучука в пластификаторе, диоктилсебацат проявляет экранирующий эффект, уменьшая взаимодействие наполнитель-полимер, что приводит к улучшению низкотемпературных свойств и ухудшению физико-механических свойств материала.

Ключевые слова: эластомеры, эпихлоридриновый каучук, диоктилсебацат, физико-механические свойства, морозостойкость

Введение

Интенсивное освоение сырьевых ресурсов арктических регионов невозможно без надежной и долговечной техники, работоспособность которой во многом лимитируется качеством уплотнительных эластомерных деталей, которыми комплектуются практически все управляющие, питающие и силовые устройства современной техники и технологического оборудования. Применяемые уплотнительные эластомерные материалы, предназначенные для эксплуатации в климатических условиях холодного климата, должны обладать не только высокой морозостойкостью, но и высокой стойкостью при воздействии рабочих сред. Среди ассортимента промышленных каучуков известно много каучуков с высокой морозостойкостью. Однако сочетание в каучуке таких свойств, как морозо- и маслостойкость несколько сужает выбор каучуков вследствие противоречивости этих свойств. К морозостойким каучукам, стойким к нефтепродуктам, можно отнести бутадиен-нитрильный каучук с низким содержанием акрилонитрила, его гидрированный аналог, неко-

торые марки силоксановых каучуков, в том числе фторсилоксановый. Перспективным каучуком для работы при низких температурах и в агрессивных рабочих средах является эпихлоридриновый каучук. Свойства эпихлоридринового каучука (ЭХГК) зависят от варьирования относительного содержания звеньев четырех типов: эпихлоридринового (ЭХГ), этиленоксидного (ОЭ), пропиленоксидного (ПО) и непредельных эпоксидных (НЭ). Отсутствие непредельных связей в основной цепи придает ЭХГК стойкость к действию тепла, кислорода, озона и других факторов. Наличие полярных групп в полимере определяет их высокую маслостойкость, а наличие простых эфирных связей способствует сохранению гибкости и эластичности материалов при пониженных температурах [1, 2]. Таким образом, ЭХГК привлекают исследователей для разработки эластомерных материалов специального назначения, в том числе для создания морозо-, маслостойких резин уплотнительного назначения, изделия из которых будут работоспособны в экстремальных северных и арктических климатических условиях.

© Федорова А. Ф., Давыдова М. Л., Павлова В. В., Шадрин Н. В., Халдеева А. Р., Соколова М. Д., 2020.

* Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №АААА-А17-117040710038-8.

Одним из основных способов повышения морозостойкости эластомерных материалов является введение пластификаторов – низкомолекулярных веществ, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Эффективность их действия существенно зависит от структуры молекул полимера. Количественной оценкой эффективности действия пластификаторов является понижение температуры стеклования полимеров, т. е. повышение морозостойкости [3–5]. Однако при эксплуатации резиновых изделий в жидких рабочих средах может наблюдаться экстрагирование пластификаторов из изделия, и это может нивелировать положительное действие этих веществ на свойства эластомерного материала. Экстрагирование пластификаторов зависит в первую очередь от молекулярной массы пластификаторов: чем она выше, тем труднее пластификатор вымывается из резины. Решением проблемы вымывания пластификаторов может стать способ их введения в эластомерную матрицу, например, пластификация набуханием.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния технологии введения пластификатора – диоктилсебацата (ДОС) в резиновую смесь на основе эпихлоргидринового каучука на свойства эластомеров.

Экспериментальная часть

Эпихлоргидриновый каучук (ЭХГК) марки Hydrin T-6000 был использован как основной полимер. ЭХГК торговой марки *Hydrin T6000* (*Zeon Chemicals L.P.*, Япония) – представляет с собой тройной сополимер эпихлоргидрина (ЭХГ – 12,4 %), оксида пропилена (ПО-83,7 %) и аллилглицидилового эфира (АГЭ – 3,9 %), содержание хлора составляет 8 %. Диоктилсебацат (ДОС, ООО «НИОСТ» СИБУР г. Томск, Россия) был использован как пластификатор.

Резиновые смеси имели следующий состав, масс. ч.: каучук Hydrin T-6000 – 100,0; технический углерод марки N774 (ASTM D 1765-03, средний размер частиц технического углерода марки 124 нм составляет 93 нм, удельная площадь поверхности 30 м²/г [6], Китай) – 80,0; диоктилсебацат – 10,0; стеариновая кислота (CAS 57-11-4, St/A, «Хенкель», Германия) – 1,5; оксид цинка (CAS 1314-13-2, ООО «Челябинский химический завод «Оксид», Россия) – 3,0; оксид магния (CAS 1309-48-4, «НеваРеактив», Россия) – 1,0; антиоксидант 6PPD (CAS 793-24-8, Китай) – 1,5; антиоксидант 4010 (CAS 101-

72-4, Китай) – 1,5; сера техническая (CAS 7704-34-9, ООО «Каспийгаз», Россия) – 1,5; каптакс (CAS 149-30-4, Китай) – 1,5, тиурам (CAS 137-26-8, Китай) – 1,5. Введение пластификатора проводили двумя способами:

1. Технология № 1: все ингредиенты вводились последовательно по карте смешения.

2. Технология № 2: каучук предварительно набухал в пластификаторе в течение 48 часов при 23 °С, после этого остальные ингредиенты вводились по карте смешения.

Смеси готовили смешением на вальцах См350 150/150 (Китай) в течение 30 мин. Вулканизацию образцов для исследований проводили на вулканизационном прессе 100–400 2Э (Россия) при температуре 155 °С в течение 20 мин.

Полученные эластомеры подвергались следующим испытаниям: определение физико-механических свойств (ГОСТ ИСО 37-2013), определение твердости по Шору А (ГОСТ 263-75), определение коэффициента морозостойкости при растяжении (Км) (ГОСТ 408-78), определение степени набухания в среде стандартной жидкости СЖР-3 (ГОСТ 9.030-74), определение остаточной деформации сжатия (ГОСТ 9.029-74).

Динамические испытания резин проведены на приборе RPA 2000 фирмы *AlphaTechnologies*. Мерой энергии, запасаемой в полимере и обратимо отдаваемой им в каждом цикле, служит модуль накопления (эластичности) G'. Одновременно определяется доля энергии, рассеянной в единице объема материала за цикл деформирования. Эта часть сопротивления материала деформированию характеризуется модулем потерь G". Динамическое нагружение вулканизатов при разных частотах (от 0,1 до 20 Гц) проведено при температуре 100 °С и амплитуде деформации 13,96 %. Динамическое нагружение вулканизатов при разных значениях амплитуды деформации (от 0,05 °С до 20 °С) проведено при температуре 60 °С с частотой 1 Гц.

Дифференциальный сканирующий калориметр *DSC 204 HP/1/G Phoenix* фирмы *NETZSCH* использовали для определения температуры стеклования образцов. Исследование образцов проводили от – 100 °С до 25 °С со скоростью 20 К/мин. Газообразный азот использовали в качестве рабочей среды со скоростью потока 30 мл/мин. Использовали алюминиевые тигли с крышками, объемом 25/40 мкл. Образцы вырезали в форме параллелепипеда, размерами

4x4x2 мм, масса образцов находилась в пределах 23,5–24,6 мг. Для охлаждения использовали жидкий азот. Перед началом серии испытаний провели калибровку прибора, используя калибровочные образцы In, Bi, Zn, Hg, Sn из калибровочного набора NETZSCH.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены физико-механические и низкотемпературные свойства полученных материалов.

Из табл. 1 следует, что резины, полученные по технологии № 2, по своим физико-механическим свойствам уступают резинам, разработанным по технологии №1. Однако у резин, полученных набуханием каучука в пластификато-

ре коэффициент морозостойкости и при –45 °С, и при –50 °С значительно выше. Различное поведение эластомерных материалов, полученных по двум разным технологиям, по-видимому, объясняется тем, что при использовании технологии набухания каучука в пластификаторе, пластификатор проявляет экранирующий эффект, уменьшая взаимодействие наполнитель-полимер, что и приводит к улучшению низкотемпературных свойств и ухудшению физико-механических свойств материала. Для выявления причины влияния технологии введения пластификатора в резину на свойства материала проведены исследования реологических параметров резиновых смесей на приборе RPA-2000.

Таблица 1

Физико-механические и низкотемпературные свойства резин

№	Технология введения пластификатора	Технология № 1	Технология № 2
1	Прочность при разрыве, МПа	11,6	9,3
2	Напряжение при 100 % удлинении, МПа	4,8	4,3
3	Относительное удлинение при разрыве, %	337	280
4	Степень набухания в среде нефти, %	23,18	26,67
5	Коэффициент морозостойкости (на растяжение) при –45 °С	0,71	0,83
6	Коэффициент морозостойкости (на растяжение) при –50 °С	0,53	0,62

В табл. 2 представлены результаты динамических испытаний образцов. В образцах, полученных по технологии № 1, амплитуда модуля накопления при малых деформациях (до 2 град.) меньше и составляет 533 МПа, чем амплитуда модуля образцов, полученных по технологии набухания каучука в резине (амплитуда модуля накопления составляет 868 МПа), т. е. «эффект Пейна» является доминирующим в образцах, полученных способом № 1. Чем меньше изме-

нение G', тем лучше распределены дисперсные наполнители в объеме эластомерной матрицы. Дальнейшее снижение модуля накопления при увеличении деформации связано с разрывом связей наполнитель-наполнитель [8–14]. Т. е. следует констатировать факт, что при использовании технологии набухания каучука в пластификаторе макромолекулы полимера экранируются пластификатором, при этом уменьшается взаимодействие наполнитель-полимер.

Таблица 2

Зависимость модулей накопления (G') и потерь (G'') вулканизатов на основе ЭХГК от амплитуды деформации

Угол сдвига, град.	Технология №1		Технология №2	
	G', МПа	G'', МПа	G', МПа	G'', МПа
0,05	2045	207	2390	299
0,06	2034	196	2365	294
0,08	1998	199	2288	286
0,1	1958	197	2220	283
0,2	1834	189	2018	261
0,3	1774	177	1925	240
0,4	1740	169	1875	223

Окончание табл. 2

Угол сдвига, град.	Технология №1		Технология №2	
	G', МПа	G'', МПа	G', МПа	G'', МПа
0,6	1702	156	1818	199
0,8	1662	150	1755	189
1	1629	146	1702	180
2	1512	140	1522	163
4	1363	173	1332	178
6	1247	229	1212	218
8	1135	275	1105	249

Модуль потерь (G'') связан с рассеиванием энергии во время деформации, которая связана с разрывом и преобразованием сети наполнитель-наполнитель и проскальзыванием полимерных цепей. Эластомеры, приготовленные по технологии № 1, характеризуются низким значением G'' (табл. 2). При деформациях до 2 град значения G'' уменьшаются с увеличением деформации из-за высоко сшитой структуры. Для образцов, изготовленных вторым способом, выявлены высокие значения модуля потерь, что также подтверждает слабое взаимодействие каучука с техническим углеродом. Однако при высоких деформациях во всех образцах модуль резко возрастает за счет разрыва связи наполнитель-полимер и перемещения полимерных цепей, не участвовавших в образовании вулканизационной сетки.

Эффект экранирования пластификатором макромолекул каучука также влияет на плотность вулканизационной сетки. Так, из табл. 3 видно, что модуль накопления образцов, полученных по технологии набухания каучука в пластификаторе в зависимости от частоты деформации меньше модуля эластомеров, приготовленных по традиционной технологии, т. е. пластификаторы, экранируя полимерную матрицу, частично препятствовали процессу вулканизации. Комплексной характеристикой, определяющей гистерезисные потери в объеме эластомерной матрицы, является тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$), который позволяет наиболее полно охарактеризовать свойства резин в условиях многократных циклических деформаций. Сравнительный анализ полученных данных (табл. 3) показал, что значения $\text{tg}\delta$ эластомеров, полученных по технологии № 1, меньше, чем образцов, полученных методом набухания каучука, что также подтверждает равномерное распределение наполнителей и более сформированную вулканизационную

структуру поперечных связей, обеспечивающую большее сопротивление резин деформированию у образцов, полученных по технологии № 1.

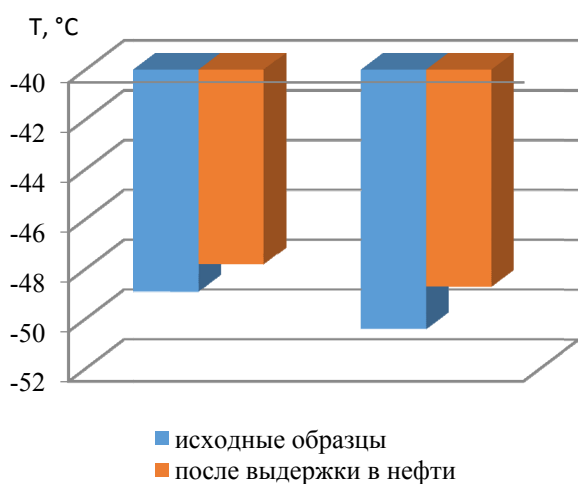
Таблица 3

Зависимость модуля накопления (G') и тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) вулканизатов на основе ЭХГК от частоты нагружения

Частота нагружения, Гц	Технология № 1		Технология № 2	
	G', МПа	$\text{tg}\delta$	G', МПа	$\text{tg}\delta$
0,1	1384	0,228	1287	0,273
0,2	1415	0,227	1322	0,277
0,3	1454	0,222	1366	0,277
0,4	1497	0,215	1419	0,272
0,7	1547	0,204	1485	0,262
1,1	1598	0,192	1558	0,244
1,8	1650	0,176	1631	0,219

Эксплуатация резин в контакте с рабочими средами углеводородного происхождения, как правило, является обязательным условием работы различного рода уплотнителей и приводит к резкому изменению состава и свойств эластомерного материала [15]. Поэтому при выборе того или иного эластомерного материала для изготовления резинотехнических изделий необходимо учитывать диффузионные процессы в системе «резина – углеводородная среда». Образцы резин были помещены в нефть и выдерживались при 70 °С в течение 72 часов, далее методом ДСК определяли температуру стеклования. На рисунке представлены данные по температуре начала процесса стеклования резин на основе ЭХГК, полученных разными технологиями, до и после выдержки в среде нефти. Показано, что после выдержки в нефти морозостойкость всех материалов снижается главным образом за счет вымывания диоктил-

себацината из резины. Температура начала процесса стеклования образцов, полученных по технологии № 1, снижается на 1,1 градуса, а образцов, полученных при использовании технологии набухания каучука в пластификаторе, – на 1,7 градуса. Процесс вымывания диоктилсебацината происходит интенсивней из образцов, полученных по технологии № 2, что также связано с меньшей плотностью вулканизационной сетки и слабым взаимодействием эластомерной матрицы с наполнителем за счет экранирования пластификаторами макромолекул полимера при набухании каучука в пластификаторе.



Температура начала процесса стеклования резин на основе ЭХГК, полученных разными технологиями, до и после выдержки в среде нефти

Выводы

Установлена зависимость физико-механических и низкотемпературных свойств эластомерных материалов на основе эписхлоргидринового каучука от технологии изготовления материалов. Выявлено, что при использовании технологии набухания каучука в диоктилсебацинате, пластификатор проявляет экранирующий эффект, уменьшая взаимодействие наполнитель-полимер, что и приводит, с одной стороны, к улучшению низкотемпературных свойств, с другой – ухудшению физико-механических свойств материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резниченко, С. В. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 504 с.

3. Литвинова, Т. В. Пластификаторы для резинового производства. Тематический обзор / Т. В. Литвинова. – М.: ЦНИТЭнефтехим, 1981. – 90 с.

4. Wei, X.-F. Plasticiser loss from plastics or rubber products through diffusion and evaporation / X.-F. Wei, E. Linde and M.S. Hedenqvist // *Npj Materials Degradation*. – 2019. – 3. – P. 1-8.

5. Технология конструкционных материалов: учебник для вузов / Под ред. Ю. М. Барона. – СПб.: Питер, 2015. – 512 с.

6. Гюльмисарян, Т. Г. Технический углерод: морфология, свойства, производство / Т. Г. Гюльмисарян, В. М. Капустин, И. П. Левенберг. – М.: ООО «Издательство «Каучук и резина», 2017. – 586 с.

7. Шайдаков, В. В. Свойства и испытания резин / В. В. Шайдаков. – М.: Химия, 2002. – 235 с.

8. Payne, A. R. Low strain dynamic properties of filled rubbers / A. R. Payne, R.E. Whittaker // *Rubber Chem. Technol.* – 1971. – 44 (2) – P. 440-478.

9. Robertson, C. G. Glass transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites / C.G. Robertson, C.M. Roland // *Rubber Chem. Technol.* – 2008. – 81 (3). – P. 506–522.

10. Bohm, G. A. Furthering the understanding of the nonlinear response of filler reinforced elastomers / G. A. Bohm et al. // *Polymer*. – 2010. – 51 (9). – P. 2057-2068.

11. Funt, J. M. Dynamic testing and reinforcement of rubber / J.M. Funt // *Rubber Chem. Technol.* – 1988. – 61 (5). – P. 842-865.

12. Maier, P. G., Goritz, D. Molecular interpretation of the Payne effect / P.G. Maier, D. Goritz // *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. – 1996. – 49 (1). – P. 18-21.

13. Chazeau, L. Modulus recovery kinetics and other insights into the Payne effect for filled elastomers / L. Chazeau et al. // *Polym. Compos.* – 2000. – 21 (2). – P. 202-222.

14. Jancar, J. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites / J. Jancar et al. // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51(15). – P. 3321-3343.

15. Петрова, Н. Н. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиеннитрильного каучуков / Н. Н. Петрова, А. Ф. Попова, Е. С. Федотова // *Каучук и резина*. – 2002. – № 3. – С. 6–9.

REFERENCES

1. Reznichenko S.V., Morozova Iu.L. Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Ch. 1. Kauchuki i ingredienty [Great reference book of the rubber. Part 1. Rubbers and Ingredients]. Moscow, «Izdatel'skii tsentr «Tekhinform» MAI», 2012, 744 p.
2. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdiaev O.N. Tekhnologiya elastomernykh materialov [Elastomeric materials technology]. Moscow, NPPA «Istek», 2009, 504 p.
3. Litvinova T.V. Plastifikatory dlia rezinovogo proizvodstva. Tematicheskii obzor [Plasticizers for rubber production. Thematic review]. Moscow, TsNITeneftekhimi, 1981, 90 p.
4. Wei X.-F., Linde E. and Hedenqvist M. S. Plasticiser loss from plastics or rubber products through diffusion and evaporation. *Npj Materials Degradation*, 2019, no. 3, pp. 1-8.
5. Tekhnologiya konstruktivnykh materialov: Uchebnyk dlia vuzov [Technology of structural materials: Textbook for universities] Eds. Iu.M. Baron. St.-Petersburg, Piter, 2015, 512 p.
6. Giul'misarian T.G., Kapustin V.M., Levenberg I.P. Tekhnicheskii uglerod: morfologiya, svoystva, proizvodstvo [Carbon black: morphology, properties, production]. Moscow, «Izdatel'stvo «Kauchuk i rezina», 2017, 586 p.

7. Shaidakov V.V. Svoistva i ispytaniia rezin [Properties and testing of rubbers]. Moscow, Khimiia, 2002, 235 p.
8. Payne A.R., Whittaker R.E. Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubber Chem. Technol*, 1971, 44 (2), pp. 440-478.
9. Robertson C.G., Roland C.M. Glass transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites. *Rubber Chem. Technol*, 2008, 81 (3), pp. 506–522.
10. Bohm G.A., Tomaszewski W., Cole W., Hogan T. Furthering the understanding of the nonlinear response of filler reinforced elastomers. *Polymer*, 2010, 51 (9), pp. 2057-2068.
11. Funt J.M. Dynamic testing and reinforcement of rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 1988, 61 (5), pp. 842-865.
12. Maier P.G., Goritz D. Molecular interpretation of the Payne effect. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1996, 49 (1), pp. 18-21.
13. Chazeau L., Brown J.D., Yanyo L.C., Sternstein S.S. Modulus recovery kinetics and other insights into the Payne effect for filled elastomers, *Polym. Compos*, 2000, 21 (2), pp. 202-222.
14. Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K., Cassagnau P., Lesser A.J., Sternstein S.S., Buehler M.J. Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites. *Polymer*, 2010, Vol. 51(15), pp. 3321-3343.
15. Petrova N.N., Popova A.F., Fedotova E.S. Issledovanie vliianiia nizkikh temperatur i uglevodorodnykh sred na svoistva rezin na osnove propilenoksidnogo i butadiennitril'nogo kauchukov [Investigation of the effect of low temperatures and hydrocarbon media on the properties of rubbers based on propylene oxide and nitrile butadiene rubbers]. *Kauchuk i rezina*, 2002, No. 3, pp.6-9.

A. F. Fedorova, M. L. Davydova, V. V. Pavlova, N. V. Shadrinov, A. R. Khaldeeva, M. D. Sokolova

STUDY OF THE EFFECT OF DIOCTYL SEBACATE ON THE PROPERTIES OF EPICHLOROHYDRIN RUBBERS

Institute of oil and gas problems SB RAS of the Federal Research Centre
“The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”

Abstract: The effect of different technologies for the introduction of a plasticizer – dioctyl sebacate on the properties of rubbers based on epichlorohydrin rubber of the Hydrin T-6000 brand was investigated. When using the technology of rubber swelling in a plasticizer, dioctyl sebacate exhibits a shielding effect, reducing the interaction of the filler-polymer, which leads to an improvement in low-temperature properties and a deterioration in the physical and mechanical properties of the material.

Keywords: elastomers, epichlorohydrin rubber, dioctyl sebacate, physical and mechanical properties, frost resistance