

## РЕЗИНОТКАНЕВЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

*А.В. Артеменко, аспирант, Ю.А. Наумова, доцент,  
Л.Р. Люсова, заведующий кафедрой, В.А. Глаголев, доцент  
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: nauмова\_yulia@mail.ru*

**Р**ассмотрены основные вопросы создания эластомерных композиционных материалов на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (Тербан С3467), работоспособных в широком интервале температур и агрессивных сред.

**Ключевые слова:** резинотканевые материалы, эластомеры, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, технические ткани.

Резинотканевые материалы широко применяются в авиационной, автомобильной, станкостроительной, химической промышленности, тяжелом и транспортном машиностроении, и во многих других областях народного хозяйства. В условиях высоких и низких температур, широкого ассортимента агрессивных рабочих жидкостей изделия, изготавливаемые на основе фторкаучуков и бутадиен-нитрильных каучуков, не выдерживают требуемых сроков эксплуатации. Целью настоящей работы является разработка универсальных резинотканевых материалов, изделия на основе которых сохраняют работоспособность в интервале температур от  $-50$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ , характеризуются высокой стойкостью к аминам, спирто- и серосодержащим топливам и маслам.

Резинотканевое полотно и заготовки из него, применяемые для изготовления технических мембран, являются конструкционным материалом, состоящим из двух разнородных материалов, резины и ткани, связанных между собой силами адгезии. Ткань в таком полотне имеет значение силового слоя и должна обладать прочностью, способностью выдерживать возложенную на нее нагрузку, а резине принадлежит функция упруго-эластичного элемента, возвращающего ткань в нейтральное положение после снятия нагрузки, элемента высокой чувствительности и герметизирующей прослойки. Выбор данных компонентов, составляющих полотно, во многом определяет стойкость резинотканевых материалов к внешним воздействиям, и как результат работоспособность изделия [1].

В соответствии с вышесказанным разработка универсальных резинотканевых материалов согласно перечисленным требованиям, потребовала решения задач, связанных

с выбором армирующего материала; разработкой эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука; обеспечением заданного уровня прочности связи резина-ткань ( $\geq 2$  кН/м).

На основании анализа современного рынка текстильных материалов с учетом требований по уровню выдерживаемого рабочего давления, конструкционных особенностей узлов расположения изделий на основе резинотканевых материалов в работе выбор в качестве армирующего материала был сделан в пользу полиамидной технической ткани капрон артикул 56023 ПРЭ89 (ТУ 2226-055-05807983-2005) [1, 2].

При эксплуатации изделий на основе резинотканевых материалов установлено, что срок службы их определяется в большинстве случаев сохранностью резинового слоя, который разрушается быстрее, чем текстильный. В связи с этим вторая задача поставленной работы была направлена на решение вопросов рецептуростроения эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука.

Рецептурные разработки на основе новых полимерных материалов дают возможность без изменения конструкции резинотехнических изделий и технологии их изготовления достичь повышения ресурса работы резинотехнических изделий и расширения диапазона условий их эксплуатации. Поэтому в последние годы ведутся интенсивные работы с целью замены традиционных каучуков в резинах, предназначенных для эксплуатации в условиях экстремальных нагрузок, на новые модифицированные каучуки специального назначения, в частности, на гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК) [3].

Основные задачи по исследованию и обработке рецептуры эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука Тербан С3467 (фирма «Байер») были связаны с выбором компонентов вулканизирующей группы и их содержанием. Выбор сополимера со средним содержанием связанного акрилонитрила (34 масс.%) обусловлен с оптимальным уровнем комплекса свойств. Присутствие в основной цепи небольшого количества двойных связей позволяет проводить процесс вулканизации с использованием серных вулканизирующих систем. Был организован дробный факторный эксперимент, когда варьирование 4-х факторов – содержания компонентов вулканизирующей группы: серы, сульфенамида Ц, тиурама Д и *N,N'*-дитиодиморфолина, проводилось на трех уровнях. Интервал изученных концентраций перечисленных ингредиентов следующий: сера [0; 0.5], сульфенамид Ц [0; 1.0], тиурам Д

[0; 2.0] и *N,N'*-дитиодиморфолин [0; 1.0] масс.ч.

В соответствие с результатами по изучению влияния вулканизирующей группы на вулканизационные и физико-механические свойства эластомерных материалов при нормальных и повышенных температурах из различных по эффективности серных вулканизационных систем при температуре вулканизации 150°C были рекомендованы две вулканизирующие системы: содержащая серу, сульфенамид Ц, тиурам Д и включающая серу, сульфенамид Ц, тиурам Д, *N,N'*-дитиодиморфолин с оптимальным соотношением данных компонентов. Проведено сравнение показателей свойств разработанного эластомерного материала на основе ГБНК с отечественными аналогами в соответствии с показателями, заложенными в ТУ 38.0051166-98 на резиновые смеси для изготовления резинотехнических изделий в авиационной технике (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика опытной эластомерной композиции на основе ГБНК и композиций, применяемых при производстве заготовок мембран и прокладок для авиационной техники (ТУ 38.0051166-98).

Показатели	СКН-26		ГБНК	ФК
	ИРП-1024	ИРП-1081		
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	17.0	6.9	20.0	17.1
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	300	500	400	90
Относительная остаточная деформация после разрыва, %, не более	10	25	18	-
Изменение величины относительного удлинения при разрыве после термического старения в воздухе, %, в за 24 ч при 150 °С	+35÷-10	0÷-45	+5÷-10	-
Температурный предел хрупкости, °С, не выше	-48	-44	-60	-45
Твёрдость по ШОРу А, усл. ед.	42	51	70	76
Изменение массы при воздействии среды в течение 24 ч, %, не более				
Топливо Т-1 или ТС-1 (ГОСТ 10227) при температуре 23 ± 2 °С	+8	+10	+5	-
150 ± 2 °С	+30	+25	+10	-
Изооктан : толуол (70:30 масс.ч.) при температуре 23 ± 2 °С	+30	+30	+10	-
Индекс стоимости		1	2.2	2.7

СКН-26 – бутадиен-нитрильный каучук, ГБНК – гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, ФК – фторкаучук.

Полученные результаты свидетельствует о конкурентоспособности и о возможности использования данных материалов для производства резинотканевых материалов и изделий на их основе, стойких в агрессивных средах при температурах до +150°C, что позволит сократить импорт аналогичных изделий и получить существенный экономический эффект при замене материалов на основе ФК.

В соответствии с третьей задачей исследования по достижению заданного уровня

прочности связи резина-ткань, проведена разработка составов адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН для дополнительной обработки текстильных полиамидных материалов.

В качестве модифицирующих добавок использовались системы из трёх промоторов адгезии: глицериновый эфир канифоли (ГЭК), хлоркаучук (ХК) и хиноловый эфир (ЭХ-1), а также *n*-хинондиоксим и хелатные комплексы металлов переменной валентности. С учетом

требования по обеспечению прочности связи резина-ткань не менее 2 кН/м предложены адгезионные составы, содержащие три промотора адгезии ГЭК:ХК:ЭХ-1 или хлоркаучук – индивидуально [2].

В соответствии с целью представленной работы по разработке резинотканевых материалов, в промышленных условиях была получена опытная партия полотна путём шпредиингования. Ее характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики шпредиинг-ткани.

№ ТУ	ТУ 38.05206/6018-94
Тип ткани и её шифр	капрон арт.56023 ПРЭ89
Тип каучука для резиновой смеси	ГБНКС (Therban C3467)
Толщина, мм	1.0
Масса, г/м <sup>2</sup>	375
Расход резиновой смеси, г/пог.м (за 1 штрих)	44
Прочность при разрыве, кг	
основа	160
уток	150
Удлинение при разрыве (%)	
основа	24.3
уток	24.3
Температурный интервал работы (°С)	-50÷+150

Учитывая, что применительно к резинотканевым материалам деформационные характеристики полотен на их основе являются в ряде случаев определяющими [4], представлялось целесообразным выявить их зависимость от такого фактора, как вид пропиточ-

ного подслоя для создания эффективного крепления резины к ткани. Кривые растяжения, угол наклона которых характеризует жесткость образцов, изготовленных различным способом и с различными видами пропиточных составов, изображены на рис. 1.

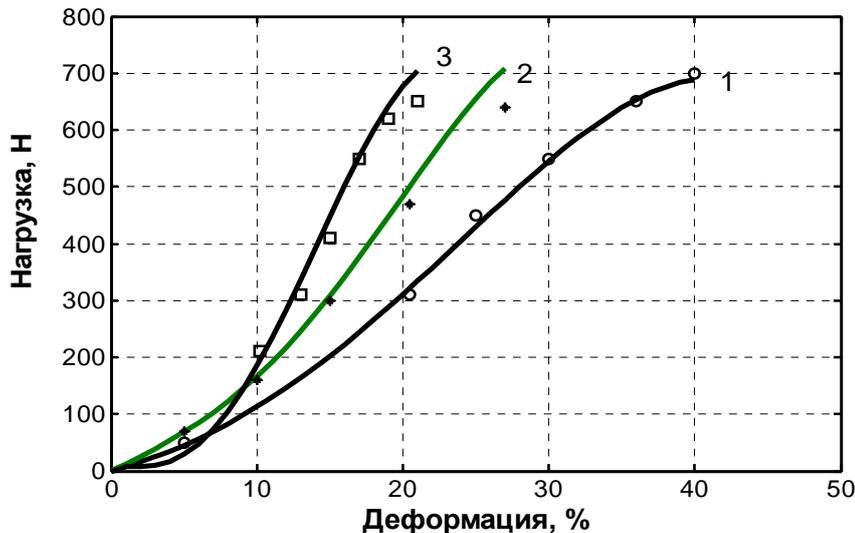


Рис. 1. Кривые деформация – деформация для резинотканевых материалов на основе капрона 56023 ПРЭ89: 1 – беспропиточный способ, 2 – клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ХК, 3 – клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ЭХ-1, ХК и ГЭК.

Сравнение кривых деформация-деформация резинотканевых материалов, изготовленных методом прессования, но с различным пропиточным подслоем, свидетельствует о том, что наименьшей жесткостью обладает композиция, в которой крепление резины с тканью осуществлено беспропиточным способом (кривая 1), наибольшей жесткостью – композиция на основе резиновой смеси, содержащей промоторы адгезии ЭХ-1, ХК и ГЭК (кривая 3).

Согласно данным представленным на рис. 1, также следует, что беспропиточный способ крепления резины к ткани способствует получению композиции с наибольшим, среди исследуемых, значением относительной деформации. Следует отметить, что усилие при разрыве сравниваемых материалов мало зависит от типа пропиточного подслоя. Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что свойст-

ва резинотканевых материалов, особенно их деформационные характеристики, существенно зависят от способов промазки ткани и вулканизации.

Исследования по выявлению влияния типа пропиточного подслоя на долговечность резино-

тканевых образцов позволили получить результаты, иллюстрируемые рис. 2, где приведена кривая циклической долговечности резинотканевых материалов для различных типом пропиточного подслоя, изготовленных методом прессования.

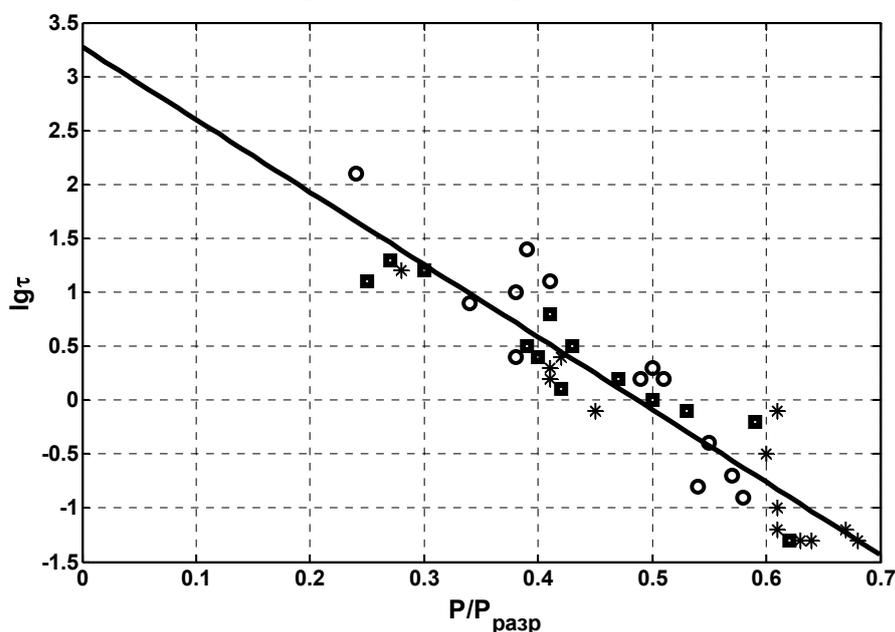


Рис. 2. Зависимость циклической долговечности от относительной нагрузки при одноосном растяжении резинотканевых образцов на основе капрона 56023 ПР89Э, изготовленных методом прессования:

-○- – беспропиточный способ, ■- – клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ХК, -\*-\* – клей на основе БНКС-28 АМН, содержащий ЭХ-1, ХК и ГЭК.

Согласно полученным данным можно сделать вывод, что образцы с различным адгезионным подслоем (при введении в состав клеев ХК; ЭХ-1, ХК и ГЭК и беспропиточный способ) при равных долях нагруженности обладают практически одинаковой долговечностью ( $\tau$ ). Зависимость  $\lg \tau$  от  $P/P_p$ , адекватно описывается линейной моделью, из чего следует, что величина  $\tau$  не зависит от наличия или типа пропиточного подслоя.

В заключение, по результатам проведенного исследования можно сделать следующий вывод. Впервые в отечественной практике

созданы универсальные резинотканевые материалы, на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков, которые сохраняют работоспособность в более широком диапазоне рабочих температур ( $-50 \div +150^\circ\text{C}$ ) и агрессивных сред по сравнению с аналогичными материалами на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Применение разработанных резинотканевых материалов позволит решить важную технико-экономическую задачу, связанную с повышением гарантийного уровня эксплуатационной надежности изделий различной конструкции на их основе.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Шпиндлер, В. М. Исследование параметров резинотканевых материалов, определяющих работоспособность мембран : дис... канд. техн. наук : 05.17.12 / Шпиндлер Владимир Максович. – М., 1977. – 203 с.
2. Разработка эластомерных мембранных материалов, работоспособных в агрессивных средах / А. В. Артеменко [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С.26–31.
3. Коровина, Ю. В. Свойства и особенности переработки эластомерных композиций на основе гидрированных бутадиен-нитрильного каучуков с целью получения термостойких резин : автореф. дис...канд. хим.наук : 05.17.06 / Коровина Юлия Владимировна. – Минск, 2009. – 24 с.
4. Лепетов, В. А. Расчёты и конструирование резиновых изделий / В. А. Лепетов, Л.Н. Юрцев. – Л. : «Химия», 1987. – 116 с.