

УДК 620.171.3:620.197.7:678

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО 6PPD, В УСЛОВИЯХ АРКТИЧЕСКОГО КЛИМАТА

М. Д. СОКОЛОВА, А. Ф. ФЕДОРОВА⁺, М. Л. ДАВЫДОВА, А. Р. ХАЛДЕЕВА, В. В. ПАВЛОВА

ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, ул. Октябрьская, 1, 677980, г. Якутск, Россия

Проблема повышения стойкости к старению эластомерных материалов при низких температурах имеет большое значение для повышения работоспособности и увеличения надёжности при эксплуатации изделий из них в условиях арктического климата. В настоящее время одним из широко применяемых противостарителей, удовлетворяющих большинству требований, является N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-p-фенилендиамин (6PPD). Цель работы — изучение изменения свойств резины на основе БНКС-18, содержащей стабилизатор 6PPD, при натурной экспозиции в климатических условиях Республики Саха (Якутия), а также исследование стойкости резин к действию углеводородных сред. Образцы экспонировали на открытом воздухе, а также в агрессивных средах (нефть Талаканского месторождения и гидравлическая жидкость (ГЖ) марки И-50А) в неотапливаемом помещении. Результаты испытаний показали высокий уровень сохранения физико-механических свойств резин, содержащих стабилизатор 6PPD при натурной экспозиции в климатических условиях Республики Саха (Якутия). Следует отметить разное воздействие рабочих углеводородных сред на свойства стабилизированных эластомеров: в гидравлической жидкости в меньшей степени происходит изменение физико-механических показателей, в среде нефти наблюдается значительное уменьшение прочности вследствие интенсивного протекания диффузионных процессов в системе «резина – нефть», приводящих к высокому росту степени набухания из-за уменьшения межмолекулярного взаимодействия и когезионной прочности. Однако небольшое набухание как в случае с гидравлической жидкостью благоприятно влияет на прочностные свойства вследствие более равномерного распределения напряжений, увеличения гибкости цепных молекул и облегчения их ориентации при растяжении.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, стабилизатор 6PPD, климатическая устойчивость, арктический климат, гидравлическая жидкость, нефть.

OPERATING PROPERTIES OF BUTADIENE NITRILE RUBBER, STABILIZED WITH 6PPD, UNDER THE ARCTIC CLIMATE CONDITIONS

M. D. SOKOLOVA, A. F. FEDOROVA⁺, M. L. DAVYDOVA, A. R. HALDEEVA, V. V. PAVLOVA

Institute of Oil and Gas Problems of the SB RAS, Oktyabrskaya St., 1, 677980, Yakutsk, Russia

The increasing aging resistance of elastomeric materials and products from them has great importance for increasing their efficiency and increasing of reliability in operation. Currently, one of the widely used antioxidants that meet most of the requirements is N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD). The research aim is to study the change in the properties of BNKS-18-based rubber containing a 6PPD stabilizer, exposed in the climatic conditions of the Republic of Sakha (Yakutia) and to investigation of resistance of rubber to hydrocarbon media. Samples were exposed in the open air, as well as in aggressive

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: faitalina@mail.ru

environments (Talakan oil and I-50A hydraulic fluid) in an unheated room. The tests results showed a high level preservation of physico-mechanical properties of rubbers containing the 6PPD stabilizer in the climatic conditions of the Republic of Sakha (Yakutia). It should be noted that the different impacts of working hydrocarbon media on the properties of stabilized elastomers: in a hydraulic fluid, the physical and mechanical parameters change less, in oil environment, there is a significant decrease in strength due to the intensive flow of diffusion processes in the rubber-oil system, leading to a high swelling degree due to a decrease in intermolecular interaction and cohesive strength. However, a small swelling, as in the case of a hydraulic fluid, favorably affects the strength properties due to a more even distribution of stresses, an increase in the flexibility of chain molecules, and facilitating their orientation in tension.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, stabilizer 6PPD, climatic stability, arctic climate, pressure fluid, oil.

Введение

Проблема повышения стойкости к старению эластомерных материалов и изделий из них имеет большое значение для повышения их работоспособности и увеличения надёжности при эксплуатации. Процесс старения обусловлен совокупностью физических и химических процессов, приводящих к инициированию деструкции и структурированию негативно влияющих на свойства каучуков и резин на их основе, и как следствие приводит к значительному уменьшению срока эксплуатации резинотехнических изделий (РТИ) [1]. Стойкость резин к старению зависит от степени ненасыщенности каучука, гибкости макромолекул, прочности химической связи в цепи, способности к ориентации и кристаллизации, от состава и типа вулканизирующей системы, среды в котором происходит старение (воздух, рабочие среды) [2]. Многие РТИ эксплуатируются в контакте с рабочими средами углеводородного происхождения, их старение существенно отличается от старения в воздушной среде. Правильная оценка стойкости материалов резиновых изделий при контакте с углеводородными средами в процессе их разработки определяет длительную и надёжную работу изделий в процессе эксплуатации [3].

Известно, что процессы, протекающие в полимерах при их старении можно затормозить введением в полимер специальных химических веществ — стабилизаторов. В настоящее время одним из широко применяемых противостарителей, удовлетворяющим большинству требований, является N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD) [4–8].

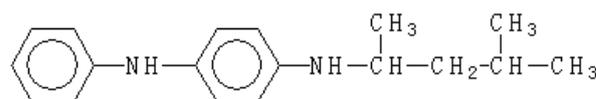
В связи с увеличением интереса мирового сообщества к освоению Арктики актуальным является развитие арктического материаловедения. При разработке РТИ, применяемых в условиях Крайнего Севера, важным является оценка влияния климатических факторов на эксплуатационные характеристики материалов.

Цель работы — изучение изменения свойств резины на основе БНКС-18, содержащей стабилизатор 6PPD, при натурной экспозиции в климатических условиях Республики Саха (Якутия), а также исследование стойкости резин к действию углеводородных сред.

Материалы и методы исследования

В данной работе объектами исследования являлись резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с низким содержанием акрилонитрильных звеньев БНКС-18, изготовленные по стандартной рецептуре [9]. В качестве стабилизатора резин использовали стабилизатор марки 6PPD (Китай). Для сравнения свойств резин до и после старения изготавливали образцы без содержания стабилизатора и со стабилизатором.

6PPD — N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин.



6PPD представляет с собой темно-фиолетовые таблетки. Растворяется в бензине, бензоле, ацетоне и др. Не растворяется в воде. Имеет низкую температуру плавления, поэтому хорошо диспергируется по всему объёму резиновой смеси. Не рекомендуется для пероксидной вулканизации. Под действием воздуха чернеет, но это не влияет на свойства. Из-за низкой температуры плавления продукт необходимо беречь от действия высоких температур. 6PPD обладает высокой эффективностью действия, не вымывается из резин при контакте с растворителями и водой. Защищает резины от термоокислительного и светоозонного старения, разрушения при многократных деформациях [1].

Для оценки относительной устойчивости резины к старению с течением времени проводили испытания на ускоренное старение по ГОСТ ISO 188-2013 метод А [10]. Образцы в виде лопаток помещали в термостат нагретый до 100 ± 1 °C и выдерживали в течение 96 ± 1 ч.

Однако предсказать климатическую устойчивость резин по результатам ускоренного старения не представляется возможным. Необходимо провести исследование изменения основных свойств при естественном старении, поскольку естественное старение сопровождается воздействием на резину изменяющихся атмосферных условий: естественного света, атмосферных осадков и отчасти озона, колебаниями температуры и др. Все эти условия — переменные, в то время как искусственное старение

протекает при неизменных условиях. Переменной величиной в процессе искусственного старения являются только сроки старения [11].

Для определения способности резин сопротивляться воздействию солнечного излучения, температуры окружающей среды, влажности воздуха и атмосферных осадков, кислорода, озона и других факторов проводили испытания по ГОСТ 9.066-76 [12] в климатических условиях г. Якутск Республики Саха (Якутия). Республика Саха (Якутия) — это наиболее характерная область арктического климата, особенностью которой являются большие суточные и годовые колебания температур, наличие глубокого ультрафиолета, сильные длительные морозы в зимнее время, жаркое лето [13]. Образцы экспонировали на открытом воздухе (рис. 1), а также в агрессивных средах (нефть Талаканского месторождения и гидравлическая жидкость (ГЖ) марки И-50А в неотапливаемом помещении по ГОСТ Р ИСО 1817-2009 [14], начиная с июля 2017 г. В данной работе приведены результаты испытаний, полученные после первого (август), третьего (октябрь) и шестого (январь) месяцев экспонирования. Определяли такие показатели, как условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве [15], твердость [16] и степень набухания в рабочих средах [14].



Рисунок 1 — Экспозиция резиновых образцов на климатическом полигоне для натуральных испытаний
Fig. 1 — Full-scale exposure of rubber samples at the climatic test site

Метеорологические параметры г. Якутска по данным ФГБУ Якутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды: в июле

месяце средняя температура воздуха составляла +25,1 °С, солнечные дни — 65%, относительная влажность — 57%; в августе — +21,6 °С, 55%, 66%; в октябре — -4,1 °С, 10%, 79%; в январе — -37,5 °С, 10%, 65% соответственно.

Результаты и их обсуждение

Физико-механические свойства стабилизированной и нестабилизированной резин на основе БНКС-18 представлены в табл. 1. Введение стабилизатора в рецептуру резин приводит к повышению относительного удлинения при разрыве на 26% при сохранении условной прочности при растяжении в пределах допустимых отклонений. Значения твердости и степени набухания резин сопоставимы.

Результаты исследования ускоренного старения резин (табл. 2) показали, что для всех исследованных резин показано уменьшение относительного удлинения при разрыве, наибольшее изменение данного показателя выявлено в нестабилизированных образцах. Резины, содержащие 6PPD, сохраняют условную прочность при растяжении, значения прочности находятся в пределах статистического разброса.

Известно, что в результате термического старения резин происходит дополнительное структурирование материала и деструкция полимерных цепей [17]. В зависимости от химической природы каучуков, составляющих основу резины, от рецептуры резиновой смеси возможны различные варианты изменения физико-механических характеристик резин при натурной экспозиции в среде воздуха. Первый месяц экспозиции приходился на июль-август, в июле месяце максимальная температура воздуха достигала 33 °С. Главными факторами, влияющими на стабильность полимеров при жаркой погоде характерной для якутского лета, является высокая температура образцов на открытом воздухе и сильная солнечная радиация. В табл. 3 отчетливо виден вклад стабилизатора в сохранение прочности резин при воздействии этих факторов. А прочность при растяжении образцов, не содержащих стабилизатор, при первом месяце экспозиции резко уменьшается, изменение прочности составляет -37,0%. Также максимальное изменение относительного удлинения при разрыве выявлено у образцов, не содержащих стабилизатор.

Таблица 1 — Физико-механические свойства резин на основе БНКС-18
Table 1 — Physical and mechanical properties of rubbers based on BNKS-18

Показатель	БНКС без 6PPD	БНКС+6PPD
Условная прочность при растяжении, МПа	15,4	16,1
Относительное удлинение при разрыве, %	309	389
Твердость по Шору А, у.е.	65	65
Степень набухания, % (25 °Сх72ч)		
ГЖ	+8,1	+8,3
нефть	+34,3	+34,2

Таблица 2 — Изменение свойств резин на основе БНКС-18 после старения в воздухе при 100×96 ч
Table 2 — Change in properties of rubbers based on BNS-18 after aging in air at 100×96 h

Показатель	БНКС без 6PPD	БНКС+6PPD
Изменение условной прочности при растяжении, %	-22,7	+1,3
Изменение относительного удлинения при разрыве, %	-27,2	-16,5
Изменение твердости по Шору А, у.е.	5	6

Наибольшее изменение свойств показано в резинах, выдержанных в нефтяной среде (табл. 3). При контакте исследованных резин с нефтяной средой в течение первого месяца наблюдается резкое понижение прочности вследствие протекания диффузионных процессов в системе «резина – нефть», а именно, набухания и снижения межмолекулярного взаимодействия. Степень набухания резин в нефти составляет от 27,3 до 26,6% (табл. 3). Известно, что наличие молекул углеводородов нефти в полимерном материале, уменьшающих межмолекулярное взаимодействие и когезионную прочность, чаще всего приводит к снижению условной прочности при растяжении резин [17].

Образцы, выдержанные в гидравлической жидкости в неотапливаемом помещении, обладают наибольшей стабильностью свойств. Так, для всех исследованных резин выдержка в гидравлической жидкости в меньшей степени влияет на изменение физико-механических показателей, что связано с высокой стойкостью резины на основе БНКС-18 к данной рабочей среде, степень набухания резин составляет от 4,9 до 8,1% (табл. 3). После 1 месяца экспозиции в гидравлической жидкости максимальное уменьшение прочности наблюдали у образцов, содержащих стабилизатор 6PPD, изменение данного показателя составляет -17,4. Дальнейшая экспозиция приводит к стабилизации данного показателя и после 6 месяцев выдержки в гидравлической жидкости изменение прочности при растяжении составляет

+3,1%. Изменение относительного удлинения наиболее ярко выражено в нестабилизированной резине.

Выводы

Таким образом, по результатам испытаний, можно отметить высокий уровень сохранения физико-механических свойств резин, содержащих стабилизатор 6PPD при натурной экспозиции в климатических условиях Республики Саха (Якутия). Следует отметить, что рабочие углеводородные среды оказывают на свойства стабилизированных эластомеров разное воздействие. Исследованные резины обладают высокой стойкостью к гидравлической жидкости. Небольшое набухание благоприятно влияет на прочностные свойства вследствие более равномерного распределения напряжений, увеличения гибкости цепных молекул и облегчения их ориентации при растяжении. Нефтяная среда является наиболее агрессивной, набухание резин в нефти приводит к значительному уменьшению прочности вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

Работа выполнена по Госзаданию ФАНО РФ 0377-2016-0004.

Обозначения

БНКС — бутадиен-нитрильный каучук; ГЖ — гидравлическая жидкость; РТИ — резино-технические изделия; 6PPD — N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин.

Таблица 3 — Изменение свойств резин на основе БНКС-18 в условиях натурной экспозиции
Table 3 — Change in properties of rubbers based on BNKS-18 under conditions of full-scale exposure

Условия и продолжительность экспозиции	Изменение условной прочности при растяжении, %		Изменение относительного удлинения при разрыве, %		Изменение твердости по шору А, у.е.		Степень набухания в рабочих средах, %	
	без 6PPD	6PPD	без 6PPD	6PPD	без 6PPD	6PPD	без 6PPD	6PPD
В воздухе после:								
1 месяца	-37,0	+2,5	-4,2	-11,6	+3	+3		
3 месяцев	+9,7	+8,1	+31,7	-4,1	+3	+4		
6 месяцев	-34,4	+21,2	-19,1	-3,1	+4	+3		
В гидравлической жидкости после:								
1 месяца	-11,0	-17,4	+42,4	-4,6	+1	+1	+8,1	+4,9
3 месяцев	-14,3	-4,3	+22,6	+11,1	0	0	+6,9	+6,3
6 месяцев	+29,2	+3,1	+40,1	+7,5	0	0	+6,8	+6,7
В нефти после:								
1 месяца	-51,3	-33,5	+0,3	-15,7	-8	-7	+27,3	+26,6
3 месяцев	-37,7	-34,2	+7,7	-1,8	-8	-9	+28,5	+27,8
6 месяцев	-29,9	-29,2	+14,9	+1,5	-7	-10	+29,8	+29,2

Литература

1. Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты/ под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ МАИ, 2012. 744 с.
2. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980. 264 с.
3. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М., 1995. 188 с.
4. Kruger R. H., Boissiere C., Klein-Hartwig K., Kretzschmar H. New phenylenediamine antiozonants for commodities based on natural and synthetic rubber. *Food additives & contaminants*, 2005, vol. 22, no. 10, pp. 968–974. doi.org/10.1080/02652030500098177/
5. Zheng W., Wu Y., Yang W., Zhang Z., Zhang L., and Wu S. A Combined Experimental and Molecular Simulation Study of Factors Influencing the Selection of Antioxidants in Butadiene Rubber. *J. Phys. Chem. B*, 2017, vol. 121, no.6, pp. 1413–1425. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12339.
6. Anthoine G., Ignatz-Hoover F., To B. H. Migration of additives in rubber. *International Polymer Science and Technology*, 2005, vol. 32, no. 11, pp. T/1–13.
7. Земский Д. Н., Чиркова Ю. Н., Логинова Н. Н. Физико-механические свойства вулканизатов, содержащих промышленный стабилизатор 6PPD и N, N' –диокиспропилированный анилин // Вестник казанского технологического университета, 2013. № 12. Т.16. С. 140–142.
8. Чиркова Ю. Н., Земский Д. Н. Влияние новых антиоксидантов на технологические свойства резиновых смесей // Вестник казанского технологического университета, 2014. № 3. Т.17. С. 115–116.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Швердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учебник для вузов. М.: НППА «Иstek», 2009. 504 с.
10. ГОСТ ISO 188-2013 Резина и термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость. Введ. 2015-01-01. М.: Стандартиформ, 2014. 20 с.
11. Аронсон А. С. Технология подготовительного производства в резиновой промышленности. Ленинград: Госхимиздат, 1955. 188 с.
12. ГОСТ 9.066-76 Единая защита от коррозии и старения. Резины. Метод испытания на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов Введ. 1977-01-01. М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1986. 19 с.
13. Гаврилова М. К. Климат центральной Якутии. Якутск: Книжное издательство, 1973. 120 с.
14. ГОСТ Р ИСО 1817-2009 Резина. Определение стойкости к воздействию жидкостей. Введ. 2001-01-01. М.: Стандартиформ, 2011. 18 с.
15. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. Введ. 1978-01-01. М.: Стандартиформ, 2008. 11 с.
16. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А. Введ. 1977-01-01. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
17. Зуев Ю. С., Дегтева Т. Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. 263 с.
- of synthetic rubbers and vulcanizates]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 264 p.
3. Vorob'eva G. Ya. *Khimicheskaya stoykost' polimernykh materialov* [Chemical Resistance of Polymer Materials]. Moscow., 1995. 188 p.
4. Kruger R.H., Boissiere C., Klein-Hartwig K., Kretzschmar H. New phenylenediamine antiozonants for commodities based on natural and synthetic rubber. *Food additives & contaminants*, 2005, vol. 22, no. 10, pp. 968–974. doi.org/10.1080/02652030500098177.
5. Zheng W., Wu Y., Yang W., Zhang Z., Zhang L., Wu S. A Combined Experimental and Molecular Simulation Study of Factors Influencing the Selection of Antioxidants in Butadiene Rubber. *J. Phys. Chem. B*, 2017, vol. 121, no.6, pp. 1413–1425. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12339.
6. Anthoine G., Ignatz-Hoover F., To B. H. Migration of additives in rubber. *International Polymer Science and Technology*, 2005, vol. 32, no. 11, pp. T/1–13.
7. Zemskiy D. N., Chirkova Yu. N., Loginova N. N. Fiziko-mekhanicheskie svoystva vulkanizatov, soderzhashchikh promyshlennyi stabilizator 6PPD i N, N' –diokispropilirovannyi anilin [Physicomechanical properties of vulcanizates containing industrial stabilizer 6PPD and N,N'-dioxide-propyl aniline]. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no.12, pp. 140–142.
8. Chirkova Yu. N., Zemskiy D. N. Vliyaniye novykh antioksidantov na tekhnologicheskie svoystva rezinovykh smesey [The influence of new antioxidants on the technological properties of rubber compounds]. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 3, pp. 115–116.
9. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials] Moscow: Istek Publ., 2009. 504 p.
10. GOST ISO 188-2013. Rezina i termoelastoplasty. Ispytaniya na uskorennoe starenie i teplostoykost' [State Standart ISO 188-2013. Rubber and thermoplastic elastomers. Tests for accelerated aging and heat resistance]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 20 p.
11. Aronson A. S. *Tekhnologiya podgotovitel'nogo proizvodstva v rezinovoy promyshlennosti* [Pre-production technology in the rubber industry]. Leningrad, Goskhimizdat Publ., 1955. 188 p.
12. GOST 9.066-76. Edinaya zashchita ot korrozii i stareniya. Reziny. Metod ispytaniya na stoykost' k stareniyu pri vozdeystvii estestvennykh klimaticheskikh faktorov [State Standart 9.066-76. Unified protection against corrosion and aging. Rubbers. Test method for resistance to aging under the influence of natural climatic factors]. Moscow, Standartov Publ., 1986. 19 p.
13. Gavrilova M. K. *Klimat tsentral'noy Yakutii* [The climate of central Yakutia]. Yakutsk: Knizhnoe Publ., 1973. 120 p.
14. GOST R ISO 1817-2009. Rezina. Opredeleniye stoykosti k vozdeystviyu zhidkostey [State Standart R ISO 1817-2009. Rubber. Determination of resistance to liquids]. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 18 p.
15. GOST 270-75. Rezina. Metod opredeleniya uprugoprochnostnykh svoystv pri rastyazhenii [StateStandart 270-75 Rubber. Method for the determination of tensile strength properties]. Moscow, Standartinform Publ., 2008, 11 p.
16. GOST 263-75. Rezina. Metod opredleniya tverdosti po Shoru A [State Standart 263-75 Rubber. Method for determination of Shore A hardness]. Moscow, Standartov Publ., 1989, 7 p.
17. Zuev Yu. S., Degteva T. G. *Stoykost' elastomerov v ekspluatatsionnykh usloviyakh* [Stability of elastomers under operating conditions]. M.: Khimiya Publ., 1986. 263 p.

References

1. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. Chast' 1. Kauchuki i ingredient* [Great reference book of the rubber. Part 1. Rubbers and Ingredients]. M.: Tekhinform MAI Publ., 2012. 744 p.
2. Piotrovskiy K. B., Tarasova Z. N. *Starenie i stabilizatsiya sinteticheskikh kauchukov i vulkanizatov* [Aging and stabilization

Поступила в редакцию 22.02.2018

© М. Д. Соколова, А. Ф. Федорова, М. Л. Давыдова, А. Р. Халдеева, В. В. Павлова, 2018