

УДК 691.175.7.4

А. В. Нарбут, С. Д. Ісаєв, В. М. Чернишов, Т. М. Гутниченко, Я. П. Шатурський

РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БУТИЛО-ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

На основі бутилкаучуку розроблено екологічно безпечний герметик, що містить низькомолекулярний поліізобутилен як розчинник. Герметик за своїми фізико-механічними властивостями та часом твердіння відповідає вимогам і може бути застосований у різних галузях промисловості. Відпрацьована технологія виготовлення герметика.

Бутилкаучук є ефективним зв'язувальним для герметиків тверднучого типу, які мають широке застосування в різноманітних сферах народного господарства [1—3].

Бутилкаучук — продукт іонної співполімеризації ізобутену та невеликої кількості (0,6—3 %) ізопрену в середовищі розчинника. Бутилкаучук є аморфним у широкому діапазоні температур. Кристалізація спостерігається при великих розтягах (більше 500 разів). В макромолекулі бутилкаучуку більше 99 % ізопрену приєднані в положенні 1, 4.

В екологічному аспекті бутилкаучук є одним з найбезпечніших та найнетоксичніших синтетичних карболатного еластомерів. Він не виділяє у навколишнє середовище небезпечні компоненти ні в процесі переробки, ні при експлуатації матеріалів на його основі. Тому бутилкаучук має широке застосування в медицині, харчовій промисловості, а також використовується при виробництві жувальної гумки.

В технічному плані бутилкаучук та вироби на його основі мають ряд унікальних фізико-механічних та експлуатаційних характеристик:

- високу стійкість до кисневого, озонного та атмосферного старіння внаслідок наявності в макромолекулі незначної кількості подвійних зв'язків;
- здатність тверднути хімічною зшивальною системою при кімнатній температурі за рахунок активного водню α -метиленової групи;
- низьку паро- і газопроникність завдяки великій густині упакування макромолекул, яка пов'язана з їх лінійною будовою і невеликим розміром бокових метильних груп;
- стійкість до дії води, кислот, солей, лугів;
- хороші когезійно-деформаційно-адгезійні параметри.

Герметизуючі тверднучі бутилкаучукові пластики, що випускаються, мають високі фізико-механічні та експлуатаційні параметри, але в своєму складі мають леткі розчинники (нефрас, уайт-спірит), що обмежує їх використання [1—3].

У зв'язку з цим ми провели дослідження можливості заміни органічних розчинників на полімерні та створення на основі бутилкаучуку малоосадного тверднучого герметика з покращеними екологічними показниками.

У роботі використовувався бутилкаучук з молекулярною масою 450 000 та неграничністю 1,6 мол. %.

Як полімерні розчинники були вивчені рідкі низькомолекулярні поліізобутилені — продукти повної полімеризації ізобутилену. На зовнішній вигляд — це маслоподібні липкі рухливі рідини.

Як і бутилкаучук, низькомолекулярні поліізобутилені є безпечними для людини продуктами та не мають шкідливого впливу на навколишнє середовище.

Вибір полімерного розчинника для бутилкаучуку не був випадковим і проводився згідно з принципом термодинамічної сумісності полімерів. Про сумісність полімерів судили за параметром розчинності, який розраховується за рівнянням Смолла, виходячи з умов величин енергій взаємодії різних груп атомів, що входять до складу основної ланки молекулярного ланцюга полімеру [4]. Для бутилкаучуку параметр розчинності рівний $16,4 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$, а для поліізобутилену — $15,6 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$.

Близькі значення параметрів розчинності свідчать про сумісність бутилкаучуку та поліізобутилену. Композиції, отримані на цій основі, мають високі технологічні та експлуатаційні показники.

Основні характеристики досліджених низькомолекулярних поліізобутиленів наведені в таблиці 1.

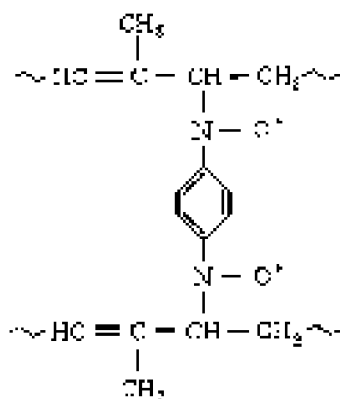
Найбільш технологічним, легко змішувальним з бутилкаучуком є низькомолекулярний поліізобутилен з динамічною в'язкістю 8 Па·с при 20 °С, який і був використаний у роботі.

В якості тверднучої системи композиції на основі бутилкаучуку був парахінондіоксин у поєднанні з окислювачем [1].

Механізм хіноїдної вулканізації співполімеру бутадієну з ізопреном при кімнатній температурі наведено в роботах [5, 6].

На основі отриманих даних показано, що на першій стадії вулканізації утворюється парадінітрозобензол, який і є дійсним структуруючим агентом. Парадінітрозобензол реагує з бутилкаучуком з утворенням іміноксильних радикалів, які є своєрідним "індикатором" процесу вулканізації. В процесі реакції динітробензолу з бутилкаучуком, який має атом водню біля α -вуглецевого атома, спостерігається зсув подвійного зв'язку, що показано в роботі [6].

Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) вивчено взаємодію суміші бутилкаучуку і хінолового ефіру EX-1 при нагріванні в розчині толуолу [7]. Спектр, який спостерігається, свідчить про присутність в суміші нітросильного радикалу, хімічно зв'язаного з полімерними ланцюгами, та має таку будову:



На ступінь перебігу процесу твердіння бутилкаучуку та його кінцеві фізико-механічні показники великий вплив здійснює концентрація еластомеру в композиції.

Нами проведені дослідження по визначенню складу вказаного еластомеру в композиції, що складається з бутилкаучуку, полімерного розчинника (низькомолекулярного поліізобутилену) і хіноїдної тверднучої системи. Проводилася оцінка таких показників як ступінь структуровання, в'язкість системи й адгезійна міцність.

Якісно про проходження процесу твердіння композиції, розміщеної у радіоспектрометрі,

Таблиця 1
Фізико-механічні характеристики
низькомолекулярних поліізобутиленів

Властивості	Молекулярна маса		
	0,3·10 ³	0,5·10 ³	0,8·10 ³
Динамічна в'язкість, Па·с при 20 °С	8	10	15
50 °С	0,6	0,8	1,0
Густина при 20 °С, кг/м ³	850	855	860
Вміст летких, %	5	4	3

свідчить поява сигналу ЕПР, який є триплетом (1:1:1) з константою надтонкої взаємодії 13 · 10⁻³ Тл. та належить до нітросильного радикалу.

Кількісною характеристикою ступеня зшивання було значення в'язкості гель-фракції, яка визначалась за методикою, представленою в роботі [8]. В'язкість системи перед затвердінням визначали на консистометрі Хепплера [9].

Адгезійна міцність при зсуві вимірювалася на металевих пластинах з СТЗ завдовжки 80 мм, завширшки 20 мм і заввишки 2 мм за методикою [10]. Композиція у вигляді стрічки, отриманої методом екструзії через формувальну шпінду насадку завширшки 20 мм і заввишки 0,8 мм, накладалась на металеву пластинку. Довжина накладання становила 30 мм. Після цього зразки притискались вантажем масою 500 г та витримувалися 15 діб при кімнатній температурі.

Випробуванням підлягали не менше 6 зразків. За результат брали середнє значення показників випробуваних зразків. Оцінку результатів проводили за критерієм Ірвіна з довірчою ймовірністю 0,95.

Результати досліджень подано в таблиці 2.

Найменш технологічною є композиція, що містить 40 % розчину бутилкаучуку в полімерному розчиннику з в'язкістю 300 Па·с. Композиція 10 % розчину бутилкаучуку в полімерному розчиннику має низький рівень структуровання та низьку адгезійну міцність до металу. Найкращі характеристики має композиція з 30 %

Таблиця 2
Властивості композицій, що містить бутилкаучук,
низькомолекулярний поліізобутилен
і тверднучу систему

Показники	Вміст бутилкаучуку, %			
	10	20	30	40
Ступінь структуровання композиції по гель-фракції, %	10	50	83	85
В'язкість композиції до затвердіння, при 20 °С, Па·с	100	150	180	300
Адгезійна міцність до металу при зсуві, кПа	50	70	100	110

Таблиця 3
Основні фізико-механічні характеристики експериментального зразка тверднучого герметика

Назва показника	Значення показників	
	Експериментального зразка	По ГОСТ: 2 224-83 25 621-83
Життєздатність робочого складу герметика при температурі $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, г	26	не менше 2
Умовна міцність у момент розриву на зразках-швах, МПа	0,2	не менше 0,1
Відносне видовження в момент розриву, % на зразках-лопатках на зразках-швах	350 200	не менше 300 не менше 150
Міцність зчеплення (адгезійна міцність) при зсуві на металевих зразках, кПа	250	—
Водопоглинання за добу, %	0,5	—
Опір текучості, мм	1,0	не більше 2,0
Об'ємна усадка, %	5,0	—
Час твердіння при температурі $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, діб	15	—

розчину бутилкаучукового еластомеру в низькомолекулярному поліізобутилені.

На ступінь структурованості бутилкаучукової композиції та її технологічні, фізико-механічні та експлуатаційні показники великий вплив мають наповнювачі.

У роботі використовувались дисперсні та волокнисті мінеральні наповнювачі, які дозволяють отримувати матеріали з заданим комплексом корисних властивостей. Вплив наповнювачів на властивості бутилкаучукових композицій розглянуто в нашій роботі [6].

Нами відпрацьована технологія приготування тверднучого герметика, який є двоскладовим матеріалом. До складу 1 (мастичного) входить бутилкаучук, полімерний розчинник, окислювач, наповнювачі. Склад 2 (порошкоподібний) є вулканізуючим агентом.

Приготування мастичного складу герметика здійснювалося в змішувачі періодичної дії СДК-3-І, що має змішувальні органи роторного типу, може переробляти масу з в'язкістю до 1000 Па·с. Відпрацьовано температурний та часовий режим приготування мастичного складу герметика.

Виготовлена експериментальна партія герметика випробовувалась за такими показниками: життєздатність робочого складу, умовна міцність та відносне видовження в момент розриву; міцність зчеплення; водопоглинання, опір текучості. Випробування проводилися у відповідності до методик, наведених у [11—12]. Дані випробувань зведено у таблицю 3.

Судячи з таблиці 3, розроблений тверднучий герметик має високі фізико-механічні та експлуатаційні характеристики та може бути рекомендований для проведення герметизаційних робіт в різноманітних сферах промисловості. Таким чином, основними результатами виконаної роботи є:

- Створення екологічно безпечного тверднучого бутилкаучукового герметика на полімерному розчиннику;
- Можливість застосування низькомолекулярного поліізобутилену як полімерного розчинника без шкоди для людини та навколишнього середовища;
- Комплексні випробування експериментального зразка, який за всіма своїми параметрами відповідає ГОСТ 4.224—83 і 25621—83 та може використовуватись для проведення ізоляційних робіт у різноманітних галузях промисловості;
- Отримання матеріалу з незначною об'ємною усадкою (до 5%), що значно розширює межі застосування розробленого герметика.
- Створення ресурсо- та енергозберігальної технології виготовлення герметика, що не справляє шкідливого впливу на навколишнє середовище.

Література

1. Чернышев В. Н., Шамраев Г. М., Лебо Ю. Г. и др. Бытовые и промышленные герметики на основе эластомеров. Обзор.— М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976.— 53 с.
2. Ободынская Н. Е., Федорова О. И., Чернышев В. Н. и др. Бутилкаучуковые герметики холодной вулканизации. Обзор.— М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1974.— 31 с.
3. Лабутина А. Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков.— Л.: Химия, 1982.— 211 с.
4. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами.— М.: Химия, 1972.— С. 14—15.
5. Чернышев В. Н., Калибачук Н. Н., Курлянд Д. И. и др. Участие иминокислотных радикалов в процессе вулканизации бутилкаучука парахинондиксисом. /Промышленность товаров бытовой химии, 1974, № 3.— С. 27—29.
6. Баглай А. П., Чернышев В. Н. Влияние структурных особенностей бутилкаучука на физико-механические характеристики строительных герметиков /Физико-химическая механика дисперсных структур./ АН УССР.— К.: Наукова думка, 1986.— С. 140—143.
7. Баглай А. П., Чернышев В. Н., Хижный В. А. и др. Эффективный отверждающий агент бутилкаучуковой мастики./ Строительные материалы и конструкции, 1990, № 3.— С. 11—12.
8. Практикум по химии и физике полимеров. Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.: Под ред. В. Ф. Куренкова.— М.: Химия, 1990.— С. 185—187.

9. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения.— М.: Химия, 1979.— С. 154.
10. Сборник технических условий на клеящие материалы.— Л.: Химия.— С. 451—452.
11. ТУ 38.103.650-88. Каучук тиолсодержащий наполненный в комплекте с отвердителем (мастика ЛТ-1).
12. Справочник по клеям и клеящим материалам в строительстве / О. Л. Фиговский, В. В. Козлов, А. Б. Толохова и др.— М.: Стройиздат, 1984.— 240 с.

*A. V. Narbut, S. D. Isayev, V. M. Chernyshov, T. M. Gutnichenko,
YA. P. Shatursky*

ELABORATION OF THE SAFE BUTYL-POLYMERIC COMPOSITION TECHNOLOGY

The ecological sealant containing a low molecular weight polyisobutylene as a solvent was devised. For its physical-mechanical characteristics and congelation time its sealant meets the requirements and can be applied in different areas of an industry. The production process of the sealant was elaborated.