

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 665.733.5; 62-762.444

DOI 10.52928/2070-1616-2026-54-2-56-61

СТОЙКОСТЬ РЕЗИН
К ВОЗДЕЙСТВИЮ КОМПОНЕНТОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ*д-р техн. наук, проф. В.П. ИВАНОВ,**канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК**ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>**Ж.А. АБДУМУМИНОВ**ORCID <https://orcid.org/0009-0005-3476-2622>**(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*

Представлены результаты изучения влияния компонентов бензина, таких как ароматические углеводороды, бензин каталитического риформинга, циклогексан, изооктан, этиловый и *n*-бутиловый спирты, МТБЭ, на резины на основе EPDM, NBR, HNBR и FKM каучуков. Установлены закономерности изменения массы образцов резин под воздействием компонентов бензина. Показано, что резина на основе EPDM каучука не пригодна для использования в качестве уплотнительных материалов при контакте с компонентами бензина в связи со значительной потерей массы и эластичности образца. Устойчивость к разрушению у резин из NBR и HNBR каучука ароматическими компонентами бензина примерно одинакова. При этом резины на основе HNBR каучука обладают более высокой устойчивостью к набуханию и разрушению изооктаном и циклогексаном. Наилучшую устойчивость к воздействию компонентов бензина имеет образец резины на основе фторкаучука. Значительное его набухание отмечается только при погружении в МТБЭ. Признаков разрушения резины на основе FKM каучука при контакте со всеми изученными компонентами автомобильных бензинов не выявлено.

Ключевые слова: *резины, EPDM, NBR, HNBR, FKM, ароматические углеводороды, бензин каталитического риформинга, циклогексан, изооктан, спирты, МТБЭ, набухание, потеря массы.*

Введение. Резиновые уплотнители находят широкое применение в автомобилестроении. В двигателях внутреннего сгорания резиновые кольца используются для уплотнения форсунок, соединений трубопроводов топливной системы, системы охлаждения, блоков цилиндров и пр. Резинотехнические изделия также используются для уплотнения элементов кузова и салона, окон, дверей и багажника [1; 2]. В процессе эксплуатации резиновые уплотнения контактируют с топливом и другими агрессивными жидкостями, которые могут оказывать на них разрушающее действие [3]. В связи с этим изучение влияния топлив и различных технических жидкостей, в т.ч. автомобильных бензинов, на резинотехнические изделия является актуальной задачей.

Современные автомобильные бензины являются многокомпонентными смесями углеводородов различного группового состава и кислородсодержащих октаноповышающих добавок [4; 5]. Бензин оказывает разрушающее воздействие на резину, вызывая ее набухание, размягчение, потерю эластичности и появление трещин. Длительный контакт приводит к деформации и потере механических свойств [6]. В современных автомобилях используются различные виды резин¹:

– этилен-пропилен-диеновый каучук или EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer/M-class rubber). Он находит применение в качестве наружных уплотнителей устойчивых к атмосферным воздействиям, старению и истиранию;

– масло и бензостойкие резины, например, бутадиен-нитрильный каучук или NBR (Nitrile Butadiene Rubber), используемый в двигателях и трансмиссиях для предотвращения утечки технических жидкостей;

– химически стойкий синтетический каучук, применяемый для работы в условиях высоких температур, в частности, фторэластомер (Fluoroelastomer Viton) или резина FKM (F – Fluoro (фтор), K – от немецкого Kohlenstoff (углерод), M – обозначение насыщенного каучука (полиметиленового типа)². Фторэластомеры устойчивы к действию масел, топлив и смазок, ароматических углеводородов. Однако их использование нежелательно в присутствии эфиров и кетонов [7].

Цель настоящей работы – изучение влияния компонентов товарных бензинов на прокладки, изготовленные из различного вида резин. Анализ научной литературы показал, что данный вопрос недостаточно изучен.

¹ NBR, FKM, EPDM или PTFE: какой материал выбрать для уплотнения. Статьи Межкомтехника. – URL: <https://www.mkt-rti.ru/company/articles/nbr-fkm-epdm-ili-ptfe-kakoy-material-vybrat-dlya-uplotneniya/?ysclid=mmuwzjr0nm191738367>.

² ГОСТ ISO 1629 – 2019. Каучук и латексы. Номенклатура. – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.

Исследовательская часть. В эксперименте использовались уплотнительные резиновые кольца, изготовленные из маслонеполненного этилен-пропилен-диенового каучука (EPDM), бутадиен-нитрильного каучука (NBR), гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (HNBR) и фторэластомера (FKM). Каучуки EPDM (ГОСТ ISO 4097³) и NBR (ГОСТ 34754)⁴ получены путем вулканизации серой. Гидрированный бутадиен-нитрильный каучук HNBR представляет собой усовершенствованную форму каучука NBR с повышенным содержанием акрилонитрила. Его получают путем гидрирования нитрильной резины. В результате эластомер приобретает повышенную термо- и химическую стойкость. Вулканизация полностью гидрированного HNBR каучука проводится исключительно с помощью пероксидов или высокоэнергетического излучения⁵. Вулканизация пероксидами, по сравнению с вулканизацией серой, способствует образованию более стабильных углерод-углеродных поперечных химических связей, что придает резине высокую термостойкость, низкую остаточную деформацию и высокую устойчивость к старению [8]. Фторкаучук FKM получен эмульсионной полимеризацией винилиденфторида с гексафторпропиленом. По химической стойкости он превосходит все известные резины. FKM устойчив к углеводородам, бензину, маслам и смазкам. Однако фторкаучуки имеют низкую устойчивость к низкомолекулярным органическим кислотам, эфирам и кетонам⁶.

По результатам термогравиметрического анализа образцов в воздушной среде при скорости нагревания 10 °С/минуту температура начала термической деструкции образцов резин, сопровождающаяся потерей массы, составила: для EPDM – 258,6 °С; для NBR – 195,1 °С; для HNBR – 271,0 °С; для FKM – 447,6 °С.

В качестве компонентов автомобильных бензинов использовались: изооктан (2,2,4-триметилпентан); циклогексан; ароматические углеводороды – толуол, ксилолы, псевдокумолы (смесь триметилбензолов); спирты – этиловый, *n*-бутиловый; метилтретбутиловый эфир (МТБЭ); бензин каталитического риформинга (КР) со следующим групповым составом (в % масс.): ароматические углеводороды – 72,5; *n*-алканы – 5,9; изоалканы – 18,6; циклоалканы – 2,5; олефины – 0,5.

Методика изучения стойкости резин к воздействию компонентов автомобильных бензинов заключалась в следующем. Образцы резины выдерживали 3 ч при температуре (23±2) °С на воздухе и взвешивали с точностью 0,0001 г. Образцы помещали в стеклянные колбы с крышкой со 100 мл компонента бензина и выдерживали 72 ч при температуре (23±2) °С. Затем образцы вынимали из компонента бензина, выдерживали 10 мин на воздухе при вышеуказанной температуре и относительной влажности (50±2)% и взвешивали с точностью 0,0001 г. Взвешивание образцов повторяли через 24, 48, 72 и 96 ч. Параллельно проводили испытание 3-х образцов резины. Изменение массы образца после выдерживания в компоненте бензина и сушки определяли путем деления разности масс образца после испытания и массы образца до испытания на массу образца до испытания. За результат измерения принималось среднеарифметическое значение трех параллельно испытанных образцов. Результаты испытаний выражались в % масс. Увеличение массы образца резины свидетельствует о его набухании, а снижение массы – о его растворении или разрушении в компоненте бензина.

Изменение массы образцов исследуемых резин после выдерживания в компонентах бензина в течение 72 ч представлено на рисунке 1.

Установлено, что резины на основе EPDM каучука частично разрушаются при контакте со всеми использованными в работе компонентами бензина. При этом они сохраняют форму исходного изделия. Молекулы компонентов бензина проникая в свободный объем между молекулярными цепями резины способствуют вымыванию входящего в ее состав масла-пластификатора. Наибольшая потеря массы резины из EPDM каучука наблюдается при ее погружении в МТБЭ, изооктан, циклогексан и бутанол. В результате уплотнительные кольца из данного вида резины полностью теряют эластичность.

Анализ изменения массы образцов через 24 ч после их извлечения из компонентов бензина (рисунок 2) показал, что погружение резины из EPDM каучука в компоненты бензина происходит не только к вымыванию содержащихся в нем компонентов, но и к набуханию.

Степень набухания образцов резин в компонентах бензина, определенная как изменение массы образца в результате сушки в течение 24 ч, представлена на рисунке 3.

Механизм набухания резин заключается в проникновении молекул компонентов бензина в структуру полимерной сетки резины. Это приводит к сольватации и увеличению объема образца резины. В процессе сушки происходит диффузия молекул компонентов бензина из объема резины и их испарение. При этом набухание резин в ароматических и непредельных углеводородах выше, чем в алканах [9]. Полученные результаты также свидетельствуют о том, что резина из EPDM каучука набухает в ароматических углеводородах. С уменьшением молекулярной массы ароматических углеводородов и следовательно размеров молекул степень набухания в них

³ ГОСТ ISO 4097-2017. Каучук этилен-пропилен-диеновый (EPDM). Методы оценки. – М.: Стандартинформ, 2019. – 20 с.

⁴ ГОСТ 34754-2021. Каучуки бутадиен-нитрильные (NBR). Приготовление и испытание резиновых смесей. – М.: Российский институт стандартизации, 2021. – 16 с.

⁵ Резина HNBR: какой это материал и его характеристики – Международный Индустриальный Сервис. – URL: <https://rubberfoam.ru/novosti/rezina-hnbr-kakoy-eto-material-i-ego-kharakteristiki/?ysclid=mnafx25uwv206752068>.

⁶ FKM - что за материал, технические характеристики, рабочая температура, химическая стойкость. – URL: <https://profrezina.ru/news/20207/?ysclid=mnagusj4dt32680214>.

резины из EPDM каучука увеличивается. Набухание EPDM резины в бензине каталитического риформинга ниже, чем в ароматических углеводородах. По-видимому, это связано с комплексным воздействием на данный вид резины ароматических, ненасыщенных и насыщенных углеводородов, содержащихся в бензине каталитического риформинга. Наименьшая степень набухания резины из EPDM каучука, как и ее потеря массы после сушки, наблюдается в этаноле. Максимальная потеря массы (33,1% масс.) отмечена при погружении данной резины в МТБЭ. Таким образом, резины из EPDM каучука непригодны для использования в качестве уплотнительных материалов при контакте с компонентами бензина.

Резины на основе NBR каучука проявляют значительно более высокую устойчивость к воздействию компонентов бензина, чем резины из EPDM каучука. Это объясняется присутствием в их составе полярного компонента – нитрила акриловой кислоты (НАК), что приводит к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия между цепями полимера. Это способствует росту устойчивости резины к набуханию в алканах. При этом резина из NBR каучука сильно набухает в ароматических углеводородах: в толуоле – 41,54% масс., в ксилолах – 33,37% масс., в псевдокумолах – 32,50% масс. Набухание образца NBR резины после погружения в высокоароматизированный бензин каталитического риформинга ниже, чем в чистых ароматических углеводородах – 22,45% масс. В спиртах данный вид резины набухает в меньшей степени, чем в эфире.

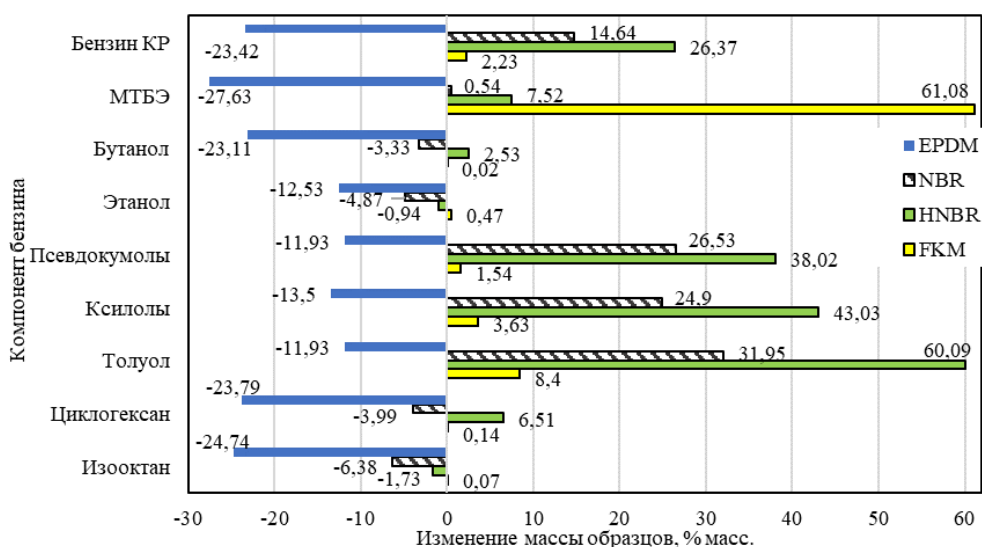


Рисунок 1. – Изменение массы образцов резин после их погружения в течение 72 ч в компоненты автомобильного бензина

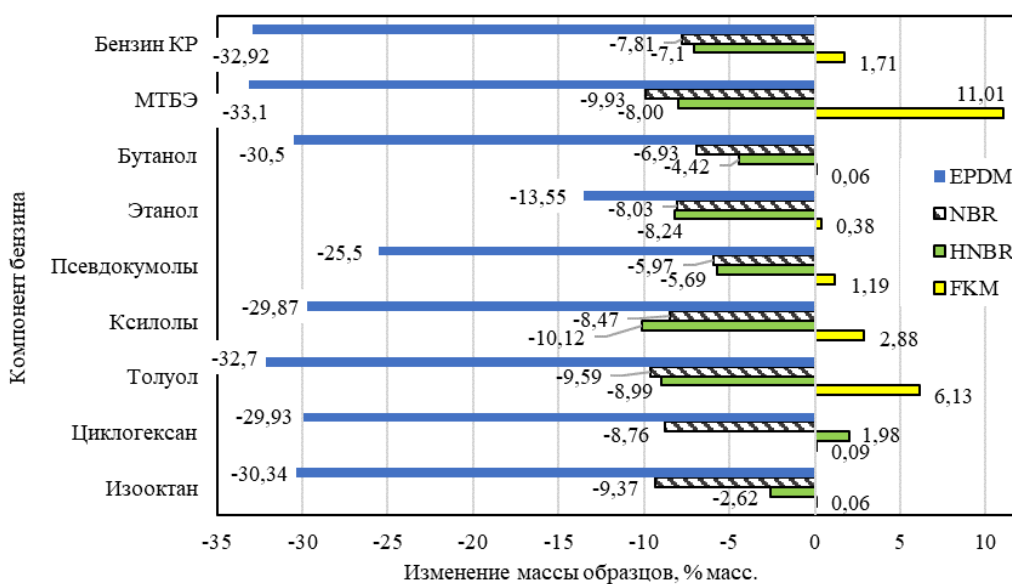


Рисунок 2. – Изменение массы образцов резин после их извлечения из компонента автомобильного бензина и сушки в течение 24 час на воздухе (относительно массы образцов резины до погружения в компонент бензина)

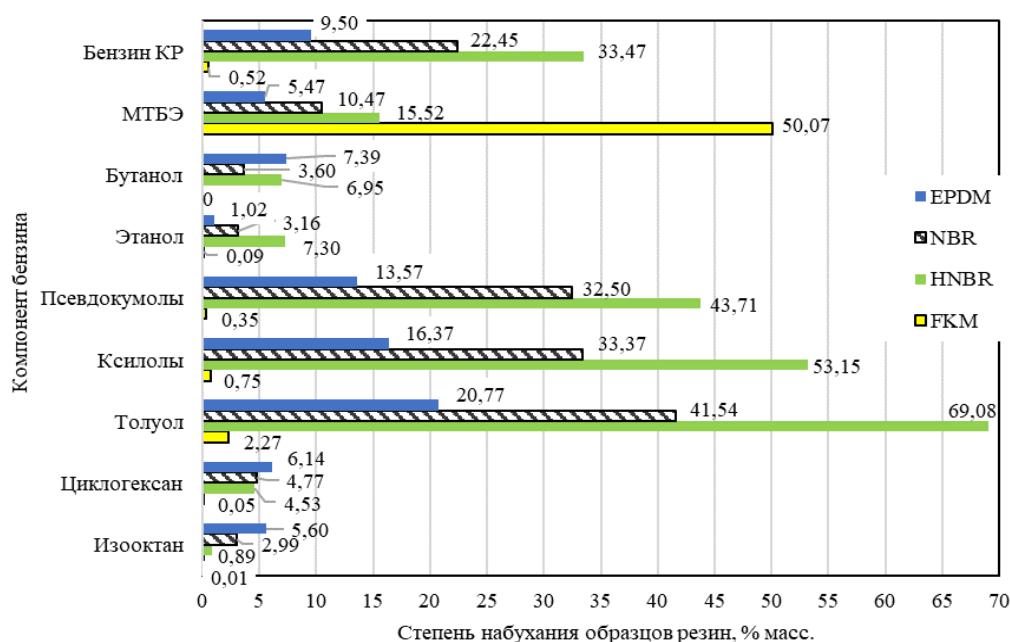


Рисунок 3. – Степень набухания образцов резины в компонентах бензина

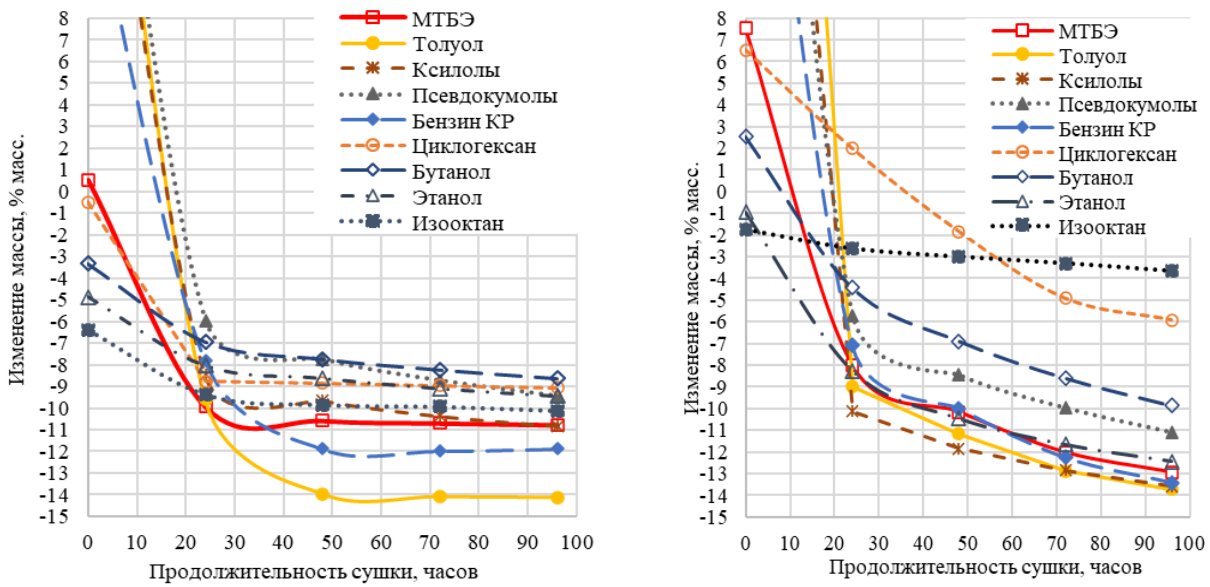
К недостаткам резины из NBR каучука следует отнести относительно высокое содержание в нем ненасыщенных соединений, что приводит к ее старению, в результате чего резина становится твердой и хрупкой. Уплотнительные материалы из данного вида резины, как и из EPDM каучука, после воздействия компонентов бензина, особенно ароматических соединений, теряет эластичность. В настоящее время для изготовления уплотнительных элементов более широко используются резины на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (HNBR) [10–12]. Их получают путем гидрирования традиционных NBR каучуков по двойным связям макромолекулы в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов [13]. В результате гидрирования двойные связи в макромолекулах преобразуются в одинарные, что повышает их стабильность за счет снижения ненасыщенных центров в молекулярных цепях, через которые может происходить их разрушение.

Изучение влияния компонентов бензина на резины из HNBR каучука показало, что они в большей степени склонны к набуханию в ароматических углеводородах, спиртах и эфире (МТБЭ), чем резины из NBR каучука (см. рисунок 3), но менее склонны к набуханию в изооктане. Потеря массы образцов резины из HNBR каучука под воздействием изооктана и циклогексана ниже, чем у NBR резин, а под воздействием ароматических углеводородов и этанола практически одинакова. Резины из HNBR каучука более устойчивы к воздействию бутанола и МТБЭ (см. рисунок 2). Однако, как показали исследования, испарение компонентов бензина из различных типов резины в одинаковых условиях происходит с различной скоростью. Резины из HNBR более склонны к удержанию в своем объеме компонентов бензина (рисунок 4, б), чем, резины из NBR каучука (рисунок 4, а) и даже после 92 ч сушки испаряются не полностью.

Быстрее всего испаряется из резин изооктан, медленнее – ароматические углеводороды. Наименьшую скорость диффузии и испарения из резины HNBR показал циклогексан (рисунок 4, б). Таким образом, все использованные в настоящей работе компоненты бензина приводят к снижению массы, т.е. частичному разрушению, исследованных образцов резин из NBR и HNBR каучуков. При этом наименьшая устойчивость резины из NBR каучука наблюдается при ее контакте с толуолом и бензином каталитического риформинга, в состав которого входит толуол. Наибольшая устойчивость данная резина проявляет к спиртам и циклогексану (рисунок 4, а). Устойчивость исследуемого образца резины из HNBR каучука снижается в ряду изооктан > циклогексан > бутанол > псевдокумолы > этанол, МТБЭ > толуол, ксилолы, бензин каталитического риформинга (рисунок 4, б).

Наилучшей устойчивостью к большому количеству компонентов бензина обладает образец резины из фторкаучука. При этом сохраняется тенденция уменьшения степени набухания резины с увеличением молекулярной массы ароматических углеводородов (см. рисунок 3). В толуоле набухание резины из FKM каучука составило 2,27% масс., в ксилолах – 0,75% масс., в псевдокумолах – 0,35% масс.

Фторкаучуки обладают очень низкой поверхностной энергией. В результате их поверхность плохо смачивается углеводородами и спиртами. Это затрудняет диффузию компонентов бензина вглубь их полимерной сетки. В тоже время резины из FKM каучука сильно набухают в МТБЭ, что объясняется **высоким** сродством этого компонента бензина к полимерной матрице резины FKM. Молекулы МТБЭ легко проникают между молекулярными цепями каучука, раздвигая их, что приводит к значительному увеличению объема (набуханию).



а

б

Рисунок 4. – Изменение массы образцов резины NBR (а) и HNBR (б) при их сушке на воздухе после погружения в компонент бензина в течение 72 ч

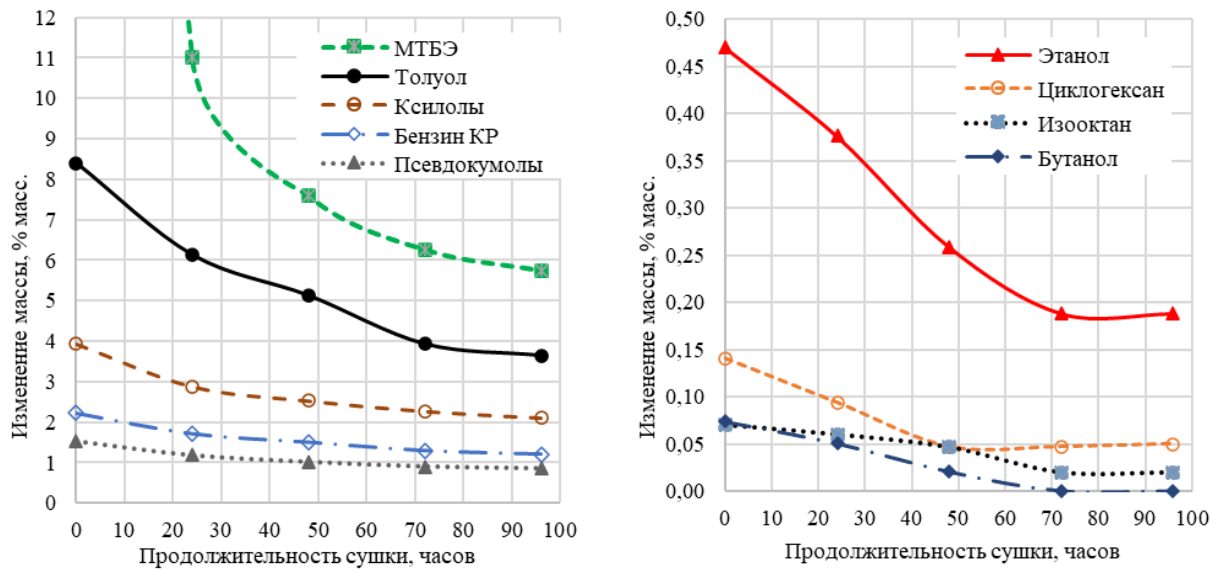


Рисунок 5. – Изменение массы образцов резины FKM при их сушке на воздухе после погружения в компонент бензина в течение 72 ч

Однако МТБЭ и другие использованные в настоящей работе компоненты бензина не способны разрушить исследуемый образец резины из FKM каучука. В процессе сушки образцов из данного типа резины после погружения их в компоненты бензина не было отмечено снижение массы образцов ниже их исходной массы, т.е. меньше нуля (см. рисунок 5).

При этом диффузия и испаряемость МТБЭ и ароматических углеводородов из резины на основе фторкаучука ниже, чем у этанола. Наименьшее воздействие на данный тип резины оказывают циклогексан, изооктан и *n*-бутанол.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что резина на основе EPDM каучука непригодна для использования в качестве уплотнительных материалов при контакте с такими компонентами бензина, как ароматические углеводороды, бензин каталитического риформинга, циклогексан, изооктан, этиловый и *n*-бутиловый спирты, МТБЭ. Это связано со значительной потерей массы данного типа резины и ее эластичности. Резина из NBR каучука проявляет значительно более высокую устойчивость к воздействию компонентов бензина, чем резина из EPDM каучука. Она склонна к набуханию, особенно в ароматических углеводородах, но также подвержена разрушению под действием компонентов бензина. Наибольшая склонностью

к набуханию при погружении в компоненты бензина содержащие ароматические углеводороды выявлена у резины из HNBR каучука. При этом с увеличением молекулярной массы ароматических углеводородов и, следовательно, размера молекул степень набухания и разрушения ими резины уменьшается. Устойчивость к разрушению у резин из NBR и HNBR каучука данными компонентами бензина примерно одинакова. При этом резины на основе HNBR каучука обладают более высокой устойчивостью к набуханию и разрушению изооктаном и циклогексаном. Наилучшей устойчивостью к воздействию большинства компонентов бензина обладает образец резины на основе фторкаучука. Значительное его набухание отмечается только при контакте с МТБЭ. Признаков разрушения резины на основе FKM каучука при контакте со всеми изученными компонентами автомобильных бензинов не выявлено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варис В.С. Автомобильные эксплуатационные материалы: учеб. пособие. – Саратов: Профобразование, 2024. – 136 с.
2. Касперович А.В., Шашок Ж.С., Вишневецкий К.В. Технология производства резинотехнических изделий: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров». – Минск: БГТУ, 2014. – 108 с.
3. Воздействие биодизельного и композиционного топлива на резину / С.В. Романцова, Р.Е. Аббасов, И.И. Фролов и др. // Вестник ТГУ. – 2012. – Т.17, вып. 1. – С. 337–338.
4. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение: учеб. пособие для вузов. – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.
5. Капустин В.М., Ершов М.А., Хакимов Р.В. Автомобильные бензины с высокооктановыми добавками: учеб. пособие. – М.: Рос. гос. ун-т нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2021. – 160 с.
6. Effects of gasoline with ester additives on the swelling behavior of rubbers / W. Pengfei, Y. He, S. Haiging et al. // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2018. – № 20(1). – P. 44–51.
7. Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е. Эластомеры: учеб. пособие. – СПб.: ВШТЭ СПбГУТД, 2016. – 126 с.
8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.
9. Swelling behavior of rubber in the hydrocarbon liquids. / Q. Zhang, M. He, X. Zheng et al. // Hsi-An Chiao Tung Ta Hsueh / Journal of Xi'an Jiaotong University. – 2014. – № 48(11). – P. 75–80. DOI: 10.7652/xjtuxb201411013
10. Абрамова Н.Л., Зобина М.В., Акопян Л.А. Релаксационные свойства гидрированных бутадиен-нитрильных эластомеров // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 5–9.
11. Коровина Ю.В., Щербина Б.И., Долинская Р.М. Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. – 2007. – №1. – С. 4–7.
12. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков / Б.Ю. Анисимов, А.С. Дыкман, Н.С. Имянитов и др. // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 32–38.
13. Лысова Г.А., Донцов А.А. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства. Рецептуростроение. Применение: тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 56 с.

Поступила 01.04.2026

RUBBER RESISTANCE TO THE EFFECTS OF AUTOMOTIVE GASOLINE COMPONENTS

V. IVANOV, A. YERMAK, J. ABDUMUMINOV
(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

This article presents the results of a study of the influence of gasoline components, such as aromatic hydrocarbons, catalytic reforming gasoline, cyclohexane, isooctane, ethyl and n-butyl alcohols, and MTBE, on rubbers based on EPDM, NBR, HNBR, and FKM rubbers. Patterns of change in the weight of rubber samples under the influence of gasoline components are established. It is shown that EPDM-based rubber is unsuitable for use as sealing materials when in contact with gasoline components due to a significant loss of mass and elasticity of the sample. The resistance of NBR and HNBR rubbers to destruction by aromatic gasoline components is approximately equal. However, HNBR-based rubbers exhibit higher resistance to swelling and destruction by isooctane and cyclohexane. The rubber sample based on fluororubber exhibits the best resistance to the effects of gasoline components. Significant swelling was observed only when immersed in MTBE. No signs of degradation of FKM-based rubber were detected upon contact with any of the studied gasoline components.

Keywords: rubbers, EPDM, NBR, HNBR, FKM, aromatic hydrocarbons, catalytic reforming gasoline, cyclohexane, isooctane, alcohols, MTBE, swelling, weight loss.