На правах рукописи

ХОРОВА ЕЛЕНА АНДРЕЕВНА

СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АГРЕССИВНЫХ СРЕД И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Омск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Омский государственный технический университет»

Научный руководитель: **Еремин Евгений Николаевич**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Машиностроение и материаловедение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет», заслуженный работник высшей школы РФ

Официальные оппоненты: **Соколова Марина Дмитриевна**
доктор технических наук, доцент, директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Ушмарин Николай Филиппович
кандидат технических наук, заместитель начальника производства РТИ – начальник технического отдела по РТИ АО «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева»

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», г. Москва

Защита диссертации состоится «15» декабря 2020 г. в 14:00 часов в зале заседания диссертационного совета на заседании совета Д 212.178.14, созданного на базе Омского государственного технического университета по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, Главный корпус, П-202

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского государственного технического университета и на официальном сайте http: // www.omgtu.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, диссертационный совет Д 212.178.14. Тел.: (3812) 65-24-79, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru
Автореферат разослан «___»_____2020 г.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.178.14,
кандидат технических наук Ю.О. Филиппов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации.

Широкое применение в качестве упругих элементов амортизирующих конструкций в машиностроении, авиа- и судостроении, нефте- и газодобыче и других отраслях промышленности нашли резинокордные оболочки (РКО). Срок службы РКО определяется сохранностью резинового (наружного и внутреннего) слоя, защищающего силовой каркас из текстильного корда от внешних воздействий. В процессе эксплуатации РКО резиновый слой разрушается быстрее, чем кордный, а при нарушении его целостности изделие теряет герметичность.

С интенсивным развитием техники условия эксплуатации РКО становятся все более агрессивными по отношению к резине как к конструкционному материалу: повышение верхнего температурного диапазона работоспособности (до 150 °С), расширение ассортимента рабочих сред (топлива, масла, сернистая нефть), длительный срок службы (до 15-20 лет) диктуют необходимость применения в их составе материалов повышенной теплоагрессивостойкости для обеспечения надежной и стабильной работы.

В настоящее время в России для изготовления РКО, работающих в топливах и маслах, традиционно используют резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК). Однако БНК не способны противостоять воздействию повышенных температур. БНК, как и все ненасыщенные каучуки, при температуре выше 100 °С стареют, становятся твердыми и хрупкими. Область применения других маслобензостойких каучуков (акрилатных, эпихлоргидриновых, фторкаучуков) ограничена низким уровнем технологических, прочностных либо динамических свойств резин на их основе, а изделия из них не выдерживают требуемых сроков эксплуатации.

Решить проблему длительной работоспособности РКО в агрессивных средах при высоких температурах позволяет использование гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (ГБНК) [1].

Степень разработанности темы диссертации.

ГБНК – материалы довольно молодые. Первые публикации о свойствах, рецептуростроении и применении каучуков в нашей стране появились в начале 90-х годов XX столетия под редакцией Ю.С. Ковшова, В.В. Моисеева, И.П. Зорникова, Г.А. Лысовой, А.А. Донцова. В развитие ранее проведенных исследований в настоящее время широко известны работы Ю.В. Коровиной, У.И. Щербины, Р.В. Русецкого (Беларусьрезинотехника), Н.Ф. Ушмарина, С.И. Сандалова (ЧПО им. В.И. Чапаева), А.В. Шуваевой, Ю.А. Наумовой (МИТХТ), К.С. Кувардиной (Сибирский ГТУ). За рубежом вопросам создания и применения ГБНК посвящены труды ученых Германии (Soddemann M.), Японии (Sakakida H.), США (Dick John S.), Китая (Xie Hong-Quan) и других стран.

В последние годы тема теплоагрессивостойкости резин на основе ГБНК и ее влияние на сохранение эластичности была презентована группой авторов (Liu Xuan, Yang Rui, Zhao Jiaohong (Китай), Iervolino Rossana (Нидерланды)) на международной конференции в Польше [2]. Однако эти резины

не отличаются длительной работоспособностью и не предназначены для изготовления многослойных резинокордных изделий.

Анализ патентной и периодической литературы показал, что из семейства ГБНК длительную работоспособность изделий в жестких условиях воздействия агрессивных сред и экстремальных температур смогут обеспечить ГБНК с максимальным содержанием акрилонитрила (до 50 %), малой степенью ненасыщенности (до 6 %) и низкой вязкостью (до 55 ед. Муни). Россия не имеет собственного производства ГБНК, поэтому в качестве полимерной основы теплоагрессивостойких резин для РКО предложены частично и полностью гидрированные каучуки Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP [3], выпускаемые в Германии именно с такими характеристиками.

Выбор той или другой марки определяется требованиями теплостойкости, критерием оценки которой является степень ненасыщенности. Так, наличие ненасыщенных звеньев (6 %) не позволяет длительно эксплуатировать ГБНК Therban AT 5065 VP при температурах, повышенных до 150 °С, в то же время такой каучук способен удовлетворить требования, предъявляемые к резинам РКО по устойчивости к агрессивным средам при температурах до 125 °С. При этом свойства каучука в полной мере могут быть реализованы в присутствии компонентов серной вулканизующей системы, обеспечивающих безопасность переработки и требуемую степень вулканизации.

Каучук Therban AT 5005 VP со степенью ненасыщенности 0,9 % вулканизуется органическими пероксидами, обеспечивая резине стойкость к воздействию температур до 150 °С без реверсии свойств, однако при индивидуальном применении требует длительного процесса вулканизации, а разложение пероксида вызывает опасность порообразования.

Перспективным представляется совмещение обеих марок ГБНК, которое позволит исключить недостатки каждого из них и получить новый состав резины со свойствами, ранее недостижимыми, расширив температурный диапазон эксплуатации до 150 °С и скомпенсировав время вулканизации.

В то же время исследования в этом направлении практически не ведутся.

Таким образом, повышение теплоагрессивостойкости и срока службы резин РКО является актуальной задачей полимерного материаловедения, на решение которой направлено диссертационное исследование.

Цель диссертационной работы – разработка новых составов теплоагрессивостойких резин, обеспечивающих повышение работоспособности РКО.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Обосновать выбор каучуков и типа вулканизующей системы для резин РКО.

2. Исследовать вулканизационные характеристики экспериментальных резиновых смесей.

3. Исследовать физико-механические и эксплуатационные свойства экспериментальных резин.

4. Оценить степень распределения наполнителя в резинах при совмещении каучуков различной ненасыщенности.

5. Изучить релаксационные и вязкоупругие свойства экспериментальных

резин на основе каучуков различной ненасыщенности при температурном воздействии.

6. Оценить работоспособность РКО по изменению свойств резин в процессе ускоренного термического старения в агрессивных средах при повышенных температурах.

7. Предложить составы теплоагрессивостойких резин для работы в агрессивных средах при температурах 125 и 150 °С.

Научная новизна диссертационного исследования.

1. Показана эффективность применения частично гидрированного каучука Therban AT 5065 VP и компонентов серной вулканизующей системы для повышения работоспособности резин в агрессивных средах при температурах до 125 °С. Эффект достигается за счет замены большей части вводимой серы на ее донор N,N′-дитиодиморфолин в сочетании с двойной системой ускорителей вулканизации.

2. Достигнут эффект увеличения работоспособности резин в агрессивных средах при температурах до 150 °С за счет совмещения частично гидрированного Therban AT 5065 VP с полностью гидрированным Therban AT 5005 VP в соотношении 50:50 в присутствии компонентов серно-пероксидной вулканизующей системы. Эффект сопровождается:

- увеличением времени до начала подвулканизации при 130 °С с 10,05 (100:0) до 45,62 минут (50:50) и времени достижения 90 %-ной степени вулканизации при 160 °С соответственно с 21,80 до 25,24 минут;
- снижением вязкости с 53,80 до 40,40 ед. Муни, степени сшивания с 9,63 до 5,89 дНм и скорости вулканизации смеси с 1,26 до 0,60 дНм/с;
- уменьшением условного напряжения при 300 %-ном удлинении с 7,09 до 3,73 МПа при незначительном изменении условной прочности с 17,47 до 15,63 МПа на фоне повышения относительного удлинения с 630 до 740 %;
- улучшением степени распределения наполнителя, достигающей значения дисперсии 90,5 %.

3. В процессе термического старения на воздухе при 150 °С относительное удлинение резины на основе 50 мас. ч. Therban AT 5065 VP и 50 мас. ч. Therban AT 5005 VP с серно-пероксидной системой вулканизации снижается до критического значения (100 %) за 35 суток против 14 суток для резины на основе 100 мас. ч. Therban AT 5065 VP с серной системой вулканизации.

4. Установлена совместимость смешиваемых каучуков по наличию одного температурного максимума в области стеклования. Сдвиг перехода стеклования в сторону низких температур от минус 11,8 (соотношение Therban AT 5065 VP:Therban AT 5005 VP=80:20) до минус 13,7 °С (соотношение 50:50) указывает на изменения в структуре смесевых резин, обусловленные снижением степени сшивания вследствие уменьшения их ненасыщенности, и свидетельствует о расширении зоны высокоэластичности, связанной с повышением сегментальной подвижности макромолекул каучуков.

5. При увеличении в резине доли Therban AT 5005 VP с 20 до 50 мас. ч. температура начала деструкции возрастает с 261,9 до 275,3 °С, тем самым повышается окислительная стабильность резины.

6. Энергия конформации при моделировании структуры ГБНК возрастает с 2972 (100:0) до 3139 кДж/моль (50:50) при 0 °С и соответственно с 16784 до 17816 кДж/моль при 150 °С, указывая на повышение эластических свойств резин на их основе.

Практическая значимость.

1. Впервые в качестве полимерной основы резин для РКО предложены ГБНК нового поколения с максимальным содержанием акрилонитрила (49 %), различной степенью ненасыщенности (0,9 и 6 %) и невысокой вязкостью (54 и 55 ед. Муни) торговых марок Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP для экстремальных условий эксплуатации.

2. Разработана и запатентована рецептура резины на основе 100 мас. ч. частично гидрированного Therban AT 5065 VP, устойчивая к воздействию топлив и масел при температурах до 125 °С, с высоким уровнем прочности связи к обрезиненному корду. Технологический процесс изготовления резины внесен в нормативную документацию. Освоены и внедрены в производство РКО, работоспособные в течение 12-летнего срока эксплуатации, с высокой прочностью связи между резиной и полиамидным кордом (6,8 кН/м при норме 4,5 кН/м). РКО изготавливаются и поставляются промышленными партиями.

3. Разработана и запатентована рецептура резины на основе комбинации 50 мас. ч. Therban AT 5065 VP и 50 мас. ч. Therban AT 5005 VP, способная противостоять воздействию агрессивных сред при повышении температуры до 150 °С, оценен срок ее службы при эксплуатации.

4. Предложено использовать значение энергии конформации для прогнозирования эластичности резин при эксплуатации в агрессивных средах.

5. Установленный срок службы резин на основе ГБНК различной степени ненасыщенности (от 20,81 до 32,4 лет) подтверждает перспективность их применения в составе наружного и внутреннего слоев РКО.

Положения, выносимые на защиту.

1. Резина на основе 100 мас. ч. каучука Therban AT 5065 VP, разработанная с применением компонентов серной вулканизующей системы, устойчива к воздействию агрессивных сред при температуре 125 °С.

2. В процессе старения в агрессивных средах снижение относительного удлинения резины на основе 100 мас. ч. Therban AT 5065 VP происходит в меньшей степени в сравнении с серийно выпускаемыми резинами на основе БНКС-40АМН и Therban C3446.

3. Совмещение каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP в соотношении 50:50 повышает температурный диапазон эксплуатации резин в агрессивных средах до 150 °С.

4. С увеличением в смеси содержания Therban AT 5005 VP возрастают время до начала подвулканизации и время достижения 90 %-ной степени вулканизации, снижаются вязкость и скорость вулканизации.

5. С увеличением в резинах содержания Therban AT 5005 VP снижается степень сшивания, уменьшается условное напряжение при 300 %-ном удлинении при незначительном снижении условной прочности при растяжении, увеличивается относительное удлинение при разрыве.

6. Увеличение в резине содержания Therban AT 5005 VP повышает ее окислительную стабильность и срок эксплуатации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием аттестованного испытательного оборудования и средств измерений, поверенных и калиброванных; достаточной воспроизводимостью результатов испытаний путем сопоставления экспериментальных данных, опубликованных в открытой печати, с научными положениями, статистической обработкой результатов испытаний. Результативность выданных рекомендаций подтверждена в производственных условиях.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на XXIII, XXIV симпозиумах «Проблемы шин и резино-кордных композитов» (Москва, 2012, 2013 гг.); на IV, VI Всероссийских конференциях «Каучук и Резина: традиции и новации» (Москва, 2013, 2014, 2016 гг.); на XVIII, XIX, XX, XXIII, XXIV, XXV Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Москва, 2012, 2014, 2015, 2018, 2019, 2020 гг.); на XXVII симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (Москва, 2016 г.); на V Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2016 г.); на VI, X Международных научно-технических конференциях «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2016, 2020 гг.).

Личный вклад автора заключается в анализе литературы по теме диссертации, определении направления исследований, постановке задач, разработке составов резин, участии в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании научных положений, выносимых на защиту, выводов по результатам работы, подготовке публикаций, участии во внедрении результатов в производство.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 печатных работ, в том числе 6 научных статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, 1 научная статья в издании Procedia Engineering (Elsevier Ltd), входящем в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus, 14 тезисов научных докладов, получено 6 патентов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Общий объем работы составляет 177 страниц, включая 62 рисунка и 37 таблиц. Список литературы содержит 181 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, степень достоверности полученных результатов и данные их апробации.

В первой главе представлен аналитический обзор научной литературы по теме диссертации. Обобщены современные данные о назначении, области применения, технологии изготовления резинокордных материалов и изделий. Дана характеристика теплоагрессивостойких каучуков, из которых наиболее востребованными являются ГБНК, сочетающие в себе высокую топливо-, масло-, термостойкость с хорошими технологическими и физико-

механическими свойствами. Показаны преимущества совмещения ГБНК различной степени ненасыщенности. Описаны типы сшивающих систем для вулканизации ГБНК. Дана оценка технического ресурса резин РКО путем прогнозирования изменения свойств при ускоренном термическом старении. Сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования использовали:

1) серийно выпускаемые резиновые смеси и резины шифров С-1 на основе 100 мас. ч. БНКС-40АМН (АО «Красноярский завод СК»), С-2 на основе 100 мас. ч. Therban C3446 (Lanxess, Германия) и С-3-2 на основе 100 мас. ч. БНКВ-4030 (Воронежский филиал ФГУП «НИИСК») серной вулканизации. Резина на основе отечественного БНКВ-4030 с использованием каучука 1987 года выпуска (срок хранения образца 30 лет).

2) экспериментальные резиновые смеси и резины на основе каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP (Германия) с содержанием акрилонитрила 49 %, с низкой (6 %) и чрезвычайно низкой (0,9 %) степенью ненасыщенности, взятых как индивидуально (на основе 100 мас. ч.), так и в соотношениях (мас. ч.) 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 соответственно.

Так, для работы в агрессивных средах при температуре 125 ºС были исследованы экспериментальные составы резиновых смесей шифров О-1 на основе 100 мас. ч. частично гидрированного Therban AT 5065 VP и О-2 на основе 100 мас. ч. полностью гидрированного Therban AT 5005 VP. Смеси содержали наполнители, пластификаторы, противостарители и другие традиционно применяемые в составе резин компоненты.

Тип вулканизующей системы для каучуков подобран в зависимости от степени их ненасыщенности, мас. ч.: серная (сера молотая - 0,1; N,N′-дитиодиморфолин - 0,5; вулкацит тиурам/С - 1,0; вулкацит CZ/EG-C - 0,8) – для смеси О-1; пероксидная (perkadox 14-40 B GR - 3,0; новоперокс БП-40 - 2,0, ТАИЦ - 2,0) – для смеси О-2. Совмещение каучуков Therban AT 5065 VP (серной вулканизации) и Therban AT 5005 VP (пероксидной вулканизации) в различных соотношениях подразумевает применение смешанной серно-пероксидной вулканизующей системы, способной эффективно воздействовать на оба каучука в смеси.

Выбор рабочих сред (воздух, дизельное топливо, моторное масло) и температурно-временного диапазона произведен в соответствии с техническими требованиями на разработку теплоагрессивостойких резин для РКО с 12-летним сроком эксплуатации.

В работе использовали стандартные методы испытаний технических и технологических свойств резин с применением современного оборудования – вискозиметра Муни MV2000, виброреометра MDR2000, тензометра Т-2020. Структуру и свойства каучуков и резин исследовали с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ 1201, дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix, динамического механического анализатора DMA 242E, оптического светоотражающего микроскопа disperGRADER Aview, атомно-силового микроскопа АСМ MP 3D, а также метода молекулярного моделирования с применением пакета программ Cambridgesoft Chem 3D Ultra

14. Оценку работоспособности резин проводили по результатам старения на воздухе и в масле при повышенных температурах в соответствии с ГОСТ 9.713 и методикой ускоренного старения для имитации срока службы РКО.

Третья глава посвящена изучению влияния структуры ГБНК и типа вулканизующей системы на свойства резин, разработке новых составов резин, стойких к агрессивным средам при температурах 125 и 150 ºС.

Как известно, работоспособность РКО при повышенных температурах непосредственно связана со стойкостью резин к старению, при котором они постепенно теряют эластические свойства. Стойкость экспериментальных резин О-1 и О-2 к старению на воздухе, в дизельном топливе и моторном масле оценивали в сравнении с серийно выпускаемыми резинами С-1, С-2 и резиной С-3-2 по величине относительного удлинения при разрыве (ε_p), условной прочности при растяжении (f_P) и условного напряжения при 300 % удлинении (f_{300}) (рисунки 1, 2).

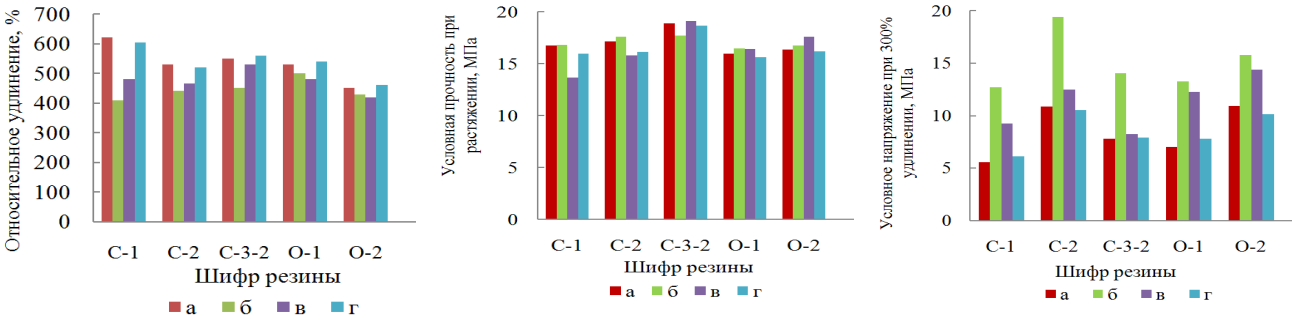

Рисунок 1 – Физико-механические свойства резин до (а) и после термического старения на воздухе (б), в моторном масле (в) при 125 °Сх24 ч и дизельном топливе (г) при 80 °Сх24 ч

Из рисунка 1 видно, что в дизельном топливе показатели ε_p, f_P, f_{300} всех исследуемых резин изменяются незначительно. При старении на воздухе и в масле в резинах преобладает структурирование, проявляющееся в потере эластичности, о чем свидетельствует рост условного напряжения при 300 %-ном удлинении и снижение относительного удлинения при разрыве. При этом рассматриваемые показатели серийно выпускаемых резин С-1 и С-2 изменяются более интенсивно, чем экспериментальных О-1 и О-2. Данная тенденция сохраняется и в ходе длительного старения резин на воздухе и в масле в течение 21 суток. Так, величина относительного удлинения – показателя, наиболее полно отражающего структурные изменения в резинах в процессе термического старения, – снизилась (в процентах от исходного значения) для резины С-1 на 95 % (воздух) и 81 % (масло); для резины С-2 – на 81 % (воздух) и 51 % (масло), т.е. серийно выпускаемые резины С-1 и С-2 не могут обеспечить работоспособность РКО в заданных условиях эксплуатации. Экспериментальные резины обеспечивают лучшую сохраняемость показателя ε_p, величина которого снизилась на 56,6 % (воздух) и 41,5 % (масло) – для резины О-1; на 38,0 % (воздух) и 29,0 % (масло) – для резины О-2, следовательно, они являются более термически стабильными. Полученные результаты подтверждаются ниспадающим ходом кривых, характеризующих динамику изменения ε_p резин при термическом старении на воздухе (рисунок 2а) и в масле (рисунок 2б) при 125 ºС в течение 21 суток.

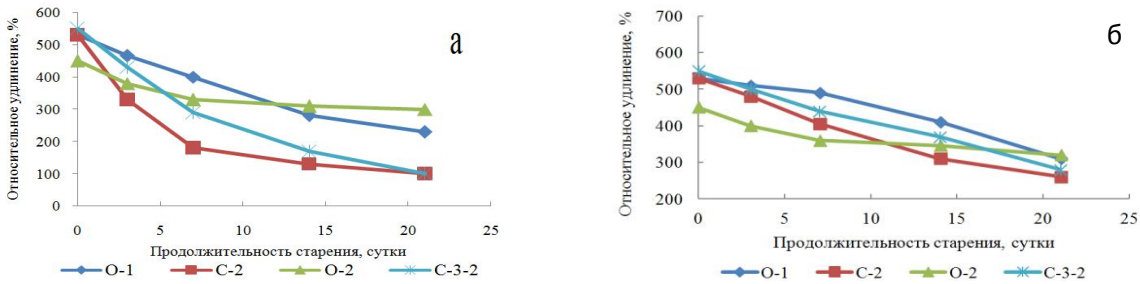

Рисунок 2 – Зависимость относительного удлинения резин С-2 (Therban C3446), С-3-2 (БНКВ-4030), О-1 (Therban AT 5065 VP), О-2 (Therban AT 5005 VP) от продолжительности старения на воздухе (а) и в масле (б) при температуре 125 °С в течение 21 суток

Из рисунка 2а видно, что в процессе старения на воздухе ε_p серных вулканизатов С-2 и С-3-2 снизилось до критического значения 100 % (на 80 % от исходного значения), ниже которого резина теряет эластичность. Величина ε_p пероксидных вулканизатов О-2 изменяется в меньшей степени вследствие образования между макромолекулами каучука прочных -С–С- связей. Однако применение пероксидной вулканизующей системы осложнено повышенным газовыделением продуктов распада, которое вызывает порообразование и приводит к локальному отслоению резины от корда в резинокордных образцах, имитирующих конструкцию стенки РКО. Серные вулканизаты О-1 по уровню ε_p на воздухе занимают промежуточное положение. В масле величина ε_p изменяется менее интенсивно (рисунок 2б): наибольшее изменение показателя составило 51 % (С-2), наименьшее – 29 % (О-2).

Массовое набухание резин в дизельном топливе достигает равновесного значения (рисунок 3а), а в моторном масле – монотонно снижается (рисунок 3б). Резины О-1 и О-2 на основе ГБНК с содержанием акрилонитрила 49 % в отличие от С-2 и С-3-2 с содержанием акрилонитрила 34 и 40 % обладают повышенной стойкостью к топливу и маслу. Очевидно, что с ростом доли акрилонитрила повышается полярность ГБНК, увеличивается концентрация поперечных связей между макромолекулярными звеньями, затрудняющая диффузию рабочих сред в резину.

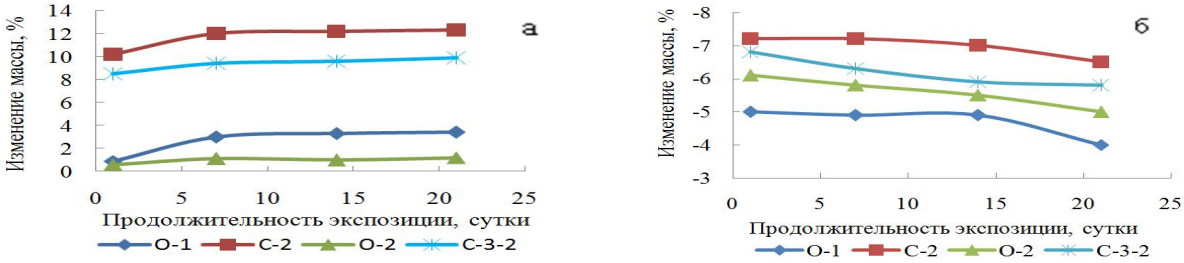

Рисунок 3 – Зависимость изменения массы резин С-2 (Therban C3446), С-3-2 (БНКВ-4030), О-1 (Therban AT 5065 VP), О-2 (Therban AT 5005 VP) в топливе при 80 °С (а) и в масле при 125 °С (б)

Таким образом, резина О-1 на основе 100 мас. ч. каучука Therban AT 5065 VP с содержанием акрилонитрила 49 %, степенью ненасыщенности 6 % в присутствии компонентов серной вулканизующей системы, содержащей донор серы N,N′-дитиодиморфолин и двойную систему ускорителей вулканизации, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к резинам по стойкости к агрессивным средам при температурах до 125 °С.

На основании полученных результатов исследований и с учетом того, что для расширения температурного диапазона эксплуатации РКО до 150 °С необходимо максимально снизить ненасыщенность каучуковой составляющей резины, целесообразным представлялось исследование резин на основе композиций из частично и полностью гидрированных Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP, совмещенных в различных соотношениях - 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 соответственно.

Для оценки изменений в структуре ГБНК-композиций при их совмещении на ИК-Фурье спектрометре были сняты ИК-спектры поглощения образцов в диапазоне волновых чисел от 3000 до 500 $см^{-1}$. Установлено, что в ИК-спектрах совмещенных каучуков число полос поглощения, их размер и интенсивность не имеют ярко выраженной зависимости от соотношения. В связи с этим изменения в их структуре исследовали в составе резиновых смесей. При этом рецепт резины О-1 (100 мас. ч. Therban AT 5065 VP) был принят за базовый, а для вулканизации использовали смешанную серно-пероксидную вулканизующую систему, мас. ч.: N,N′-дитиодиморфолин - 2,0; вулкацит CZ/EG-C - 0,8; вулкацит тиурам/С - 1,7; perkadox 14-40 B GR - 1,5; новоперокс БП-40 - 1,5, ТАИЦ - 1,0, которая позволила получить резины с химическими связями различной термостабильности.

Качество распределения наполнителей в резиновой смеси тестировали с помощью микроскопа disperGRADER Aview. Оценивали дисперсию наполнителя в объеме смеси при пороге отсечения 5 мкм (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты определения дисперсионных характеристик резин

Соотношение каучуков в образце	Dср, мкм	СО Dср., мкм	WA, %	X	Y	Z	Disp., %
80:20	9,8	5	8,5	6,7	9,8	75,6	61,8
70:30	8,5	5	5,6	7,5	9,9	83,9	75,1
60:40	9,4	5	7,2	7,2	9,9	79,6	68,1
50:50	7,4	4	2,2	8,3	10,0	93,8	90,5

Dср – средний диаметр агломерата; СО Dср –отклонение среднего диаметра агломерата; WA – белая область; X – показатель распределения наполнителя; Y – количество и размер видимых агломератов; Z –содержание наполнителя; Disp. – дисперсия наполнителя

Анализ дисперсионных характеристик показал, что минимальный процент «белой области» (WA=2,2 %) соответствует образцу с соотношением каучуков 50:50, максимальный (WA=8,5 %) – образцу с соотношением 80:20. У образца 50:50 количество агломератов с диаметром частиц меньше порога отсечения составляет 90,5 %, у образца 80:20 – 61,8 %. Именно в образце 50:50 в отличие от образцов 80:20, 70:30, 60:40 наполнители наиболее равномерно распределены (X=8,3), материал обладает лучшей дисперсией (Disp.=90,5 %). По-видимому, при равном содержании полимерных компонентов возникает структура двух взаимопроникающих фаз с большой поверхностью раздела и равномерным распределением наполнителя в объеме резиновой смеси.

В таблице 2 приведены технологические свойства и вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе ГБНК.

Таблица 2 – Свойства резиновых смесей на основе ГБНК

Наименование показателей	Свойства резиновых смесей на основе ГБНК Therban, взятых в соотношениях					
Therban AT 5065 VP	100	0	80	70	60	50
Therban AT 5005 VP	0	100	20	30	40	50
Технологические свойства						
Вязкость ML (1+4), 100 °С, ед. Муни	53,80	43,80	52,30	45,68	42,80	40,40
Время до начала подвулканизации при 130 °С, t_5, мин	10,05	49,53	40,30	43,03	43,30	45,62
Вулканизационные характеристики при 160 °С						
Минимальный крутящий момент, M_L, дНм	0,62	0,50	0,54	0,52	0,49	0,44
Максимальный крутящий момент, M_H, дНм	10,25	5,86	9,39	7,93	7,01	6,33
Степень сшивания, $\Delta M=M_H-M_L$, дНм	9,63	5,36	8,85	7,41	6,52	5,89
Время начала вулканизации, t_s1, мин	3,75	5,77	8,57	8,34	8,80	8,90
Время достижения 90 % -ной степени вулканизации, t_{90}, мин	21,80	39,81	22,64	23,67	24,32	25,24
Скорость вулканизации, R_h , дНм/с	1,26	0,41	1,14	0,82	0,73	0,60

Как видно из данных таблицы 2, по мере увеличения доли Therban AT 5005 VP до 50 мас. ч. в 4,5 раза сокращается опасность подвулканизации резиновой смеси (t_5), в 2,4 раза увеличивается время начала вулканизации (t_s1), в 1,2 раза - время достижения 90 %-ной степени вулканизации (t_{90}), что можно объяснить снижением вероятности образования поперечных связей между макромолекулами совмещаемых ГБНК вследствие наличия в вулканизующей системе пероксидного агента с высокой температурой разложения. При этом на 25 % уменьшается вязкость, о чем свидетельствует снижение максимального (M_H) и минимального (M_L) крутящих моментов, величины его приращения (ΔM) на 39 %, характеризующего степень сшивания, и замедление скорости вулканизации (R_h) на 52 %. Снижение ΔM и R_h объясняется уменьшением реакционной способности полимерной цепи из-за снижения ненасыщенности системы с увеличением доли Therban AT 5005 VP.

Степень сшивания (ΔM), в свою очередь, коррелирует с показателями условного напряжения при 300 %-ном удлинении (f_{300}) и относительного удлинения при разрыве (ε_p): чем меньше значение ΔM, тем ниже f_{300} и выше величина ε_p как результат образования менее густой вулканизационной сетки. Это подтверждают данные, приведенные в таблицах 2 и 3.

Таблица 3 – Свойства резин на основе ГБНК

Наименование показателей	Свойства резин на основе ГБНК Therban, взятых в соотношениях					
Therban AT 5065 VP	100	0	80	70	60	50
Therban AT 5005 VP	0	100	20	30	40	50
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	7,09	10,19	4,72	3,96	3,83	3,73
Условная прочность при растяжении, МПа	17,47	17,24	17,16	16,65	16,6	15,63
Относительное удлинение при разрыве, %	630	360	645	660	720	740
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	31	14	32	34	35	36
Сопротивление раздиру, кН/м	86	70	76	75	74	68
Твердость, ед. Шора А	65	57	63	60	62	61
Прочность связи между резиной и обрезиненным кордом при расслоении, кН/м	6,8	-	6,7	6,5	5,1	5,0

При этом в допустимых пределах изменяются условная прочность при растяжении (от 17,47 до 15,63 МПа), сопротивление раздиру (от 86 до 68 кН/м) и твердость вулканизатов (от 65 до 61 ед. Шора А).

В резинокордных образцах, имитирующих конструкцию стенки РКО, определена прочность связи между исследуемыми резинами и обрезиненным полиамидным кордом, сдублированными посредством теплостойкой клеевой композиции. Величина прочности связи резины с обрезиненным кордом при увеличении доли Therban AT 5005 VP до 50 мас. ч. составила 5,0 кН/м при норме контроля 4,5 кН/м (таблица 3).

Для оценки влияния типа вулканизующей системы на стойкость резин на основе Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их композиций к агрессивным средам проведены испытания образцов в условиях термического старения на воздухе и в масле при температуре 150 °С в течение 35 суток. В качестве критерия оценки принята величина относительного удлинения (ε_p). Установлено, что при старении резин на воздухе (рисунок 4а) и в масле (рисунок 4б) наблюдается монотонное снижение показателя ε_p.

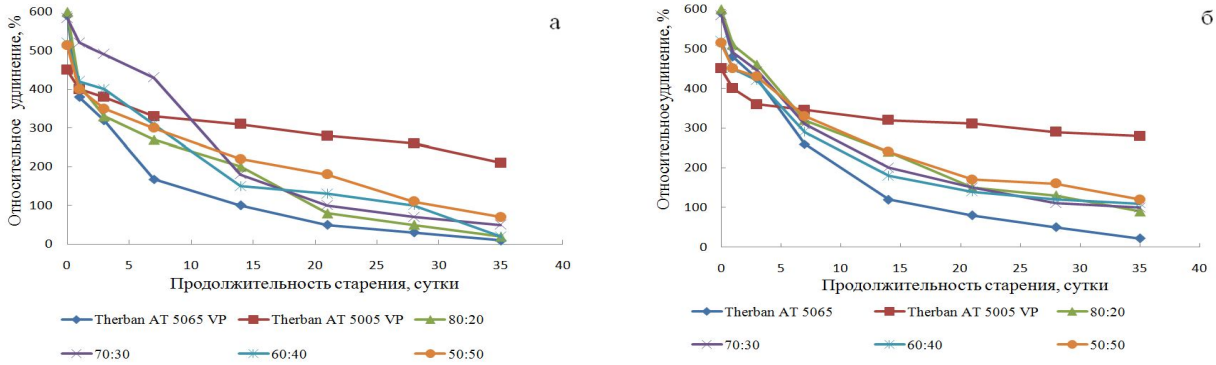

Рисунок 4 – Зависимость относительного удлинения резин на основе исходных каучуков Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их смесей, взятых в соотношениях 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, от продолжительности старения на воздухе (а) и в масле (б)

При этом самыми устойчивыми к агрессивным средам при 150 °С являются пероксидные вулканизаты на основе 100 мас. ч. Therban AT 5005 VP (0:100), величина ε_p которых за 35 суток старения снизилась с 450 до 200 % (воздух) и 300 % (масло), т.е. после экспозиции на воздухе и в масле резина сохранила достаточный запас эластичности. Однако индивидуально использовать Therban AT 5005 VP в составе резинокордных образцов, имитирующих конструкцию стенки РКО, не представляется возможным из-за отслоения резины от корда. Полученная резина может использоваться для производства только резиновых изделий.

Менее устойчивой к агрессивным средам является резина на основе 100 мас. ч. Therban AT 5065 VP (100:0) с серной вулканизующей системой, эластичность которой при 150 °С теряется за 14 суток на воздухе и за 21 сутки в масле. Относительное удлинение резин на основе комбинации каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP, взятых в различных соотношениях, в присутствии серно-пероксидной системы вулканизации снижается менее интенсивно. Потеря эластичности смесевых резин при старении на воздухе происходит позднее – за 21 сутки (80:20), 28 суток (70:30 и 60:40), 35 суток (50:50), что связано с уменьшением количества ненасыщенных центров, через

которые может происходить их разрушение [4]. В масле смесевые вулканизаты сохраняют эластические свойства на протяжении 35 суток, достигая критического значения относительного удлинения (ε_p = 100 %) к окончанию эксперимента.

Таким образом, в процессе старения на воздухе и в масле при 150 °С эластичность резин с пероксидной (0:100) и серно-пероксидной (80:20, 70:30, 60:40, 50:50) системами вулканизации выше, чем с серной (100:0).

Сопоставив свойства резин на основе совмещенных систем каучуков, можно заключить, что рациональный баланс технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств обеспечивает резине комбинация каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP, взятая в соотношении 50:50. Эта резина представляет наибольший практический интерес для РКО, предназначенных для работы в условиях воздействия агрессивных сред и температур, повышенных до 150 °С.

На основании полученных результатов испытаний смесевых резин при старении на воздухе и в масле при 150 °С исследовано отклонение экспериментальных значений относительного удлинения от значений (add), рассчитанных по правилу аддитивности. По данному правилу значение ε_p смеси рассчитывали как сумму значений ε_p составляющих ее компонентов с учетом их концентрации, т.е. ε_p рассмотрено как аддитивная величина.

По данным рисунка 5 при старении смесевых резин на воздухе наиболее интенсивное отклонение экспериментальных значений ε_p от add происходит на 7-е сутки и нивелируется по истечении 20 суток.

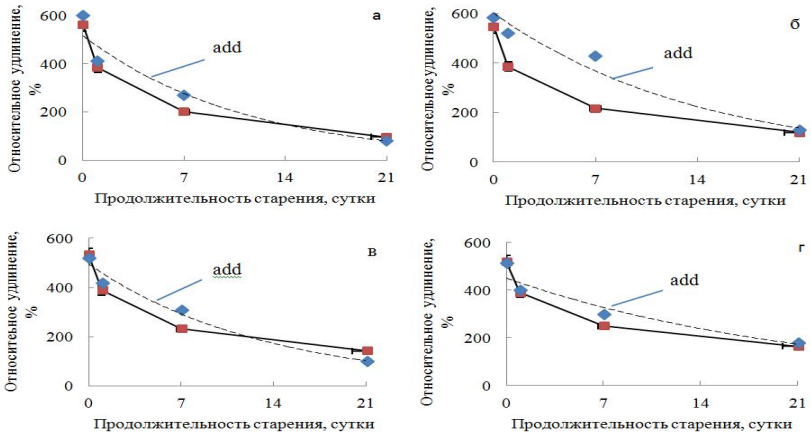

Рисунок 5 – Экспериментальные и расчетные (add) значения величины ε_p резин с соотношением каучуков 80:20 (а), 70:30 (б), 60:40 (в), 50:50 (г) при старении на воздухе при 150 °С

В резине с соотношением каучуков 50:50 и рассчитанным по правилу аддитивности количеством остаточных двойных связей (ОДС) в смеси ~ 3,5 % экспериментальные значения ε_p выше, чем у резины с соотношением 60:40 и рассчитанным ОДС ~ 4 %, а в резине с соотношением 70:30 и рассчитанным по правилу аддитивности ОДС в смеси ~ 4,5 % экспериментальные значения ε_p выше, чем у резины с соотношением 80:20 и рассчитанным ОДС ~ 5 %. Следовательно, по содержанию ОДС можно найти рациональную комбинацию каучуков, которая позволит получить резину с наибольшим значением ε_p и, соответственно, с лучшей эластичностью, т.е. эластичность резин является прогнозируемой.

По данным рисунка 6 при старении смесевых резин в масле расчетные значения относительного удлинения коррелируют с экспериментальными в пределах относительной погрешности 10 %.

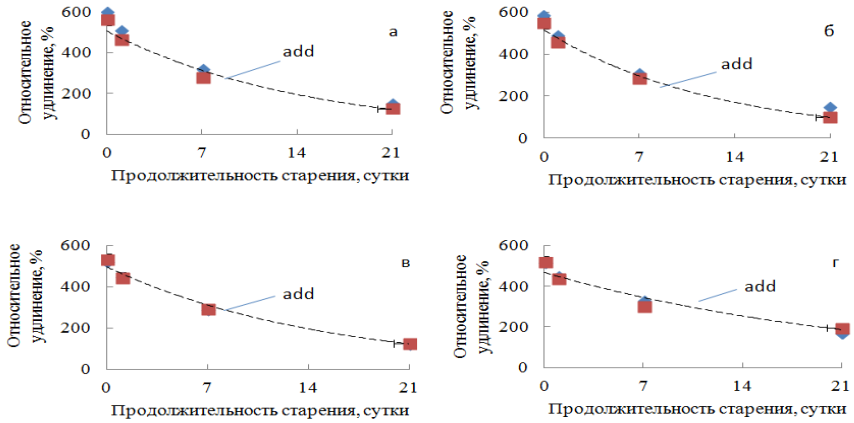

Рисунок 6 – Экспериментальные и расчетные (add) значения величины ε_p резин с соотношением каучуков 80:20 (а), 70:30 (б), 60:40 (в), 50:50 (г) при старении в масле при 150 °С

Таким образом, разработаны составы резин на основе 100 мас. ч. Therban AT 5065 VP и комбинации 50 мас. ч. Therban AT 5065 VP и 50 мас. ч. Therban AT 5065 VP с серной и серно-пероксидной системами вулканизации, устойчивые к воздействию агрессивных сред при температурах 125 и 150 °С соответственно. Резины обеспечивают стабильность физико-механических свойств в заданных условиях эксплуатации.

Четвертая глава посвящена исследованию структуры и свойств экспериментальных резин с помощью аналитических методов анализа, а также оценке ресурса работы резин РКО по результатам ускоренного термического старения на воздухе и в масле.

Так, в соответствии с поставленной задачей исследовали релаксационные и вязкоупругие свойства резин при температурном воздействии. Для этого использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). По кривым ДСК (термограммам) регистрировали температуру стеклования (Tg), характеризующую релаксационный переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и температуру начала деструкции (Td), характеризующую окислительную стабильность резин. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели Tg и Td резин на основе ГБНК

Наименование показателя	Варианты резин на основе каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP в различных соотношениях					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
	80:20	70:30	60:40	50:50	0:100	100:0
Температура стеклования, Tg, °С	-11,8	-12,4	-12,9	-13,7	-16,7	-14,4
Температура начала деструкции, Td, °С	261,9	270,3	272,6	275,3	276,0	276,7

При анализе термограмм установлено, что резины на основе исходных ГБНК (№ 5-6) и их смесей (№ 1-4) демонстрируют практически одинаковые тепловые эффекты, что указывает на их термодинамическую совместимость.

Из полученных данных следует, что увеличение в резинах содержания Therban

AT 5005 VP сдвигает переход стеклования в низкотемпературную область – от минус 11,8 °С (80:20), минус 12,4 °С (70:30), минус 12,9 °С (60:40) до минус 13,7 °С (50:50), расширяя область применения смесевых резин.

Снижение ненасыщенности смесевых резин за счет повышения доли Therban AT 5005 VP от 20 до 50 мас. ч. смещает температуру начала их деструкции в область больших значений – от 261,9 до 275,3 °С, что свидетельствует о лучшем сохранении физико-механических свойств в ходе старения при высоких температурах и согласуется с литературными данными: как правило, чем больше Td, тем выше окислительная стабильность резин и срок их эксплуатации.

По методу ДМА температуру стеклования описывают как начало спада на кривой модуля упругости (E′) или максимума пика тангенса угла механических потерь (tan δ). Кривые зависимости E′ и tan δ от температуры при стандартной частоте 1 Гц в температурном диапазоне от минус 30 до 5 °С представлены на рисунке 7.

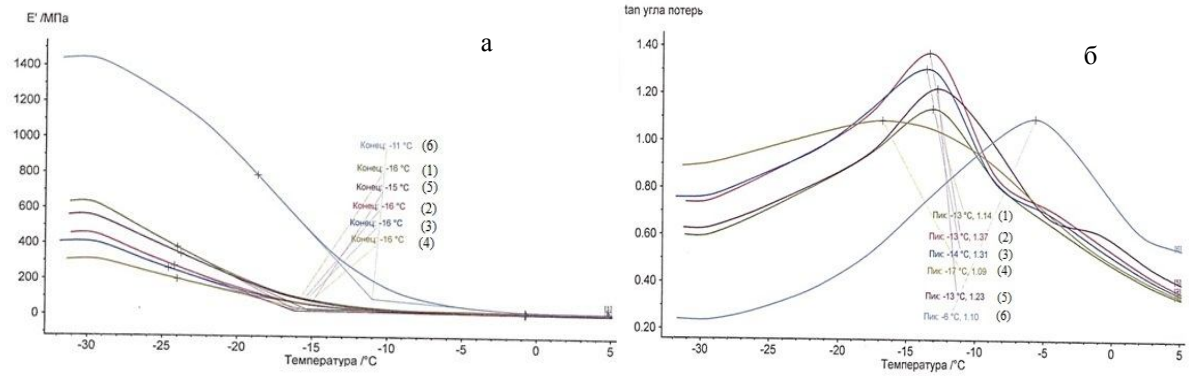

Рисунок 7 – Изменение модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) резин на основе Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP в соотношениях 80:20 (1), 70:30 (2), 60:40 (3), 50:50 (4), 0:100 (5), 100:0 (6) в диапазоне температур от минус 30 до плюс 5 °С и частоте 1 Гц

Из рисунка 7а видно, что на кривых E′ наблюдается один переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что указывает на совместимость смесеобразующих каучуков и подтверждает результаты, полученные по методу ДСК. Анализ кривых tan δ (рисунок 7б) показывает, что пик, характеризующий Tg, у образца № 4 (50:50) смещен относительно пиков образцов № 1 (80:20), № 2 (70:30), № 3 (60:40) в область более низких температур, что свидетельствует об увеличении диапазона эксплуатации ГБНК-композиций. По мере увеличения доли Therban AT 5005 VP значение Tg снижается от минус 6 °С (образец № 6) до минус 17 °С (образец № 4).

В области стеклообразного состояния образец № 6 (100:0) имеет самый высокий (1445 МПа), а образец № 4 (50:50) - самый низкий (311 МПа) модуль упругости (рисунок 7а). В области высокоэластического состояния с повышением температуры E′ монотонно снижается. В диапазоне температур от минус 30 до 150 °С лучшие механические свойства показывают образцы № 1 (80:20) и № 6 (100:0): для них характерно наибольшее значение E′. Наименьшее значение tan δ имеют образцы № 4 (50:50) и № 5 (0:100), характеризуя их как резины с относительно высокой эластической составляющей и низкой вязкой долей деформации.

Таким образом, с помощью методов ДСК и ДМА получены оперативные данные о релаксационных и вязкоупругих свойствах резин на основе ГБНК и их композиций, не прибегая к длительным и материалоемким испытаниям при различных температурах. Резина с соотношением каучуков 50:50 характеризуется высокой температурой деструкции и, следовательно, лучшей термоокислительной стабильностью, имеет невысокие значения E′, tan δ и хорошие эластические свойства.

Для выявления закономерностей и различий в микроструктуре смесевых резин в сравнении с исходными проведена оценка рельефа поверхности с использованием атомно-силового микроскопа АСМ MP 3D при 100 000-кратном увеличении. Для чистоты эксперимента состав резин представлен полимерной основой и вулканизующей группой, мас. ч.: вулканизующие агенты – 3,5 - 8,0; кислота стеариновая - 0,5; белила цинковые - 5,0.

Установлено, что с введением 50 мас. ч. Therban AT 5005 VP структура исходного образца меняется на более зернистую. Вероятно, границы зерен соответствуют границам между областями смешиваемых каучуков в результате невозможности их смешения до гомогенного состояния. Возрастает толщина переходного слоя на границах раздела фаз за счет взаимной диффузии полимерных компонентов.

Зависимость функциональных свойств резин на основе Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их совмещенных композиций от величины энергии конформации (E_{se}) исследовали путем молекулярного моделирования структуры. По величине E_{se} оценивали эластические свойства резин.

В ряду каучуков Therban C3446, БНКВ-4030, Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP исследована зависимость E_{se} от содержания акрилонитрила (АН) и степени ненасыщенности (содержания остаточных двойных связей - ОДС) при 150 °С. Установлено, что с увеличением доли АН от 34 до 49 % E_{se} повышается вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия, которое затрудняет возможные конформации молекулярных звеньев (рисунок 8а). Зависимость E_{se} от содержания ОДС выражена ниспадающей кривой с минимумом, соответствующим 3 и 4 % двойных С=С связей (рисунок 8б). Восхождение правой ветви кривой для Therban AT 5065 VP можно объяснить превалирующим влиянием на E_{se} полярных групп (АН = 49 %) над ОДС.

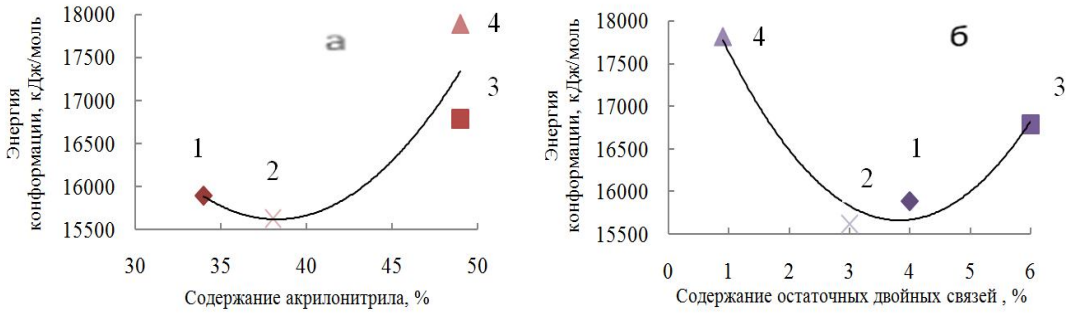

Рисунок 8 – Зависимость E_{se} от содержания АН (а) и ОДС (б) каучуков Therban C3446 (1), БНКВ-4030 (2), Therban AT 5065 VP (3), Therban AT 5005 VP (4) при температуре 150 °С

В таблице 5 приведены значения E_{se} ГБНК Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их композиций в диапазоне температур от 0 до 150 °С.

Таблица 5 – Энергия конформации ГБНК

Темпера-тура, °С	Therban AT 5065 VP 100:0 ОДС=6	Therban AT 5005 VP 0:100 ОДС=0,9	Соотношение Therban AT 5065 VP : Therban AT 5005 VP			
			80:20	70:30	60:40	50:50
			ОДС=4,98	ОДС=4,47	ОДС=3,96	ОДС=3,45
Энергия конформации, E_{se}, кДж/моль						
0	2972	3207	2905	3015	3113	3139
80	13848	15638	15176	14467	14155	15322
125	15725	16609	15964	16657	16225	16400
150	16784	17885	16298	17020	16804	17816

Из таблицы следует, что E_{se} исходных каучуков и их композиций монотонно возрастает с повышением температуры в результате увеличения интенсивности теплового движения звеньев, повышающего подвижность макромолекул. В случае соотношения каучуков 50:50 с повышением температуры от 0 до 150 °С E_{se} возрастает с 3139 до 17816 кДж/моль. При этом в процессе моделирования структуры выявлена прямолинейная обратная зависимость E_{se} от степени ненасыщенности: присоединение макромолекул Therban AT 5005 VP к макромолекулам Therban AT 5065 VP уменьшает ненасыщенность системы, повышая величину E_{se} (рисунок 9).

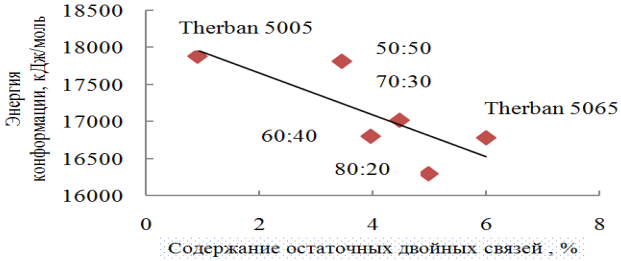

Рисунок 9 – Зависимость энергии конформации (E_{se}) от содержания остаточных двойных связей (ОДС) в каучуках Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их смесях

Полученные результаты позволяют заключить, что с уменьшением степени ненасыщенности возрастают значения Ese (рисунок 9), εр (таблица 3) и, соответственно, эластические свойства резин при старении на воздухе и в масле. Поэтому по величине Ese можно прогнозировать работоспособность резин на основе ГБНК: чем выше будет значение Ese, тем лучше ожидается стойкость резин к воздействию агрессивных сред.

Таким образом, при молекулярном моделировании структуры ГБНК и их композиций выявлено, что наибольшее значение E_{se} соответствует более теплоагрессивостойкой резине с соотношением каучуков 50:50.

Для оценки изменения свойств резин к окончанию срока эксплуатации в соответствии с требованиями ГОСТ 9.713 проведено ускоренное термическое старение резин на воздухе и в масле при повышенных температурах (110, 125, 150 ºС) в течение 77 суток. Проанализированы результаты изменения условного напряжения при 300 %-ном удлинении, условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве в процессе старения. Сохранение эластичности резин оценивали по величине ε_p, которое, монотонно и существенно изменяясь в ходе эксперимента, более других подходит в качестве характерного показателя старения резин и приведения их к состаренному

состоянию, соответствующему окончанию срока службы изделия. По совмещенным кривым определяли продолжительность старения резин при температуре 150 ºС до критического значения ε_p, ниже которого резины теряют эластичность. При этом для приведения к состаренному состоянию резине 50:50 потребуется вдвое больше времени, чем базовой: 20 сут. против 10 на воздухе; 65 сут. против 32 в масле).

Для подтверждения работоспособности резин РКО в процессе хранения и эксплуатации, в соответствии с методикой ускоренного старения произведен расчет срока службы резин по критическому значению относительного удлинения (ε_p = 100 %). На основании данных распределения температур по толщине стенки РКО определена среднеэффективная температура, воздействующая на резины наружного и внутреннего слоев (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты расчета срока службы резин РКО

Соотношение каучуков Therban AT 5065 VP : Therban AT 5005 VP	Среднеэффективная температура эксплуатации, ºС	Относительное удлинение при разрыве в конце срока службы, %	Срок службы резин, лет
100:0	70	100	20,81
80:20			25,12
70:30			26,50
60:40			28,50
50:50			32,40

Исходя из расчетных данных, срок службы резин РКО возрастает по мере увеличения в них доли полностью гидрированного Therban AT 5005 VP, при этом резина с соотношением каучуков 50:50 в условиях термического старения имеет больший срок эксплуатации - 32,4 года и является наиболее перспективной для изготовления наружного и внутреннего слоев РКО.

Таким образом, совмещение Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP снижает степень ненасыщенности резиновой смеси. Увеличение доли Therban AT 5005 VP до 50 мас. ч. расширяет температурный диапазон работоспособности резины в агрессивных средах до 150 °С, повышает срок службы РКО. Резина с соотношением каучуков 50:50 обладает рациональным комплексом технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств и рекомендуется к применению в составе особо ответственных РКО, предназначенных для работы в экстремальных условиях эксплуатации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Обоснован выбор ГБНК Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP с максимальным содержанием акрилонитрила (49 %), низкой (6 %) и чрезвычайно низкой (0,9 %) степенью ненасыщенности и невысокой вязкостью (54-55 ед. Муни) в составе резин для экстремальных условий работы РКО. Обоснован выбор типа вулканизующей системы: серная – для резин с температурой эксплуатации до 125 °С, серно-пероксидная – для смесевых резин с температурой эксплуатации до 150 °С.

2. Установлено, что с введением в резиновую смесь 50 мас. ч. каучука Therban AT 5005 VP в 4,5 раза сокращается опасность подвулканизации, на 25 % снижается вязкость, при этом в 1,2 раза возрастает время достижения

90 %-ной степени вулканизации, на 52 % замедляется скорость вулканизации. Показано, что с увеличением содержания Therban AT 5005 VP до 50 мас. ч. снижается степень сшивания резины, условное напряжение при 300 %-ном удлинении, повышается относительное удлинение при разрыве, незначительно изменяется условная прочность при растяжении. Прочность связи резины с обрезиненным полиамидным кордом в образцах, имитирующих конструкцию стенки РКО, составляет 5,0 кН/м при норме контроля 4,5 кН/м.

3. Выявлено, что в резине с равным содержанием полимерных компонентов (50:50) улучшается степень распределения наполнителя, достигая значения дисперсии 90,5 %.

4. Установлено, что на воздухе и в масле при температуре 150 °С менее устойчивыми являются серные, более устойчивыми – серно-пероксидные вулканизаты. Относительное удлинение резины с соотношением каучуков 50:50 и серно-пероксидной системой вулканизации снижается до критического значения (100 %), ниже которого резина теряет эластичность, за 35 суток старения против 14 суток для резины с соотношением каучуков 100:0 и серной системой вулканизации.

5. Экспериментально доказана совместимость смешиваемых каучуков во всех соотношениях по наличию одного максимума в температурной области стеклования. При этом, увеличение доли Therban AT 5005 VP с 20 до 50 мас. ч. изменяет структуру резин, сдвигая переход стеклования в сторону низких температур – от минус 11,8 °С (80:20) до минус 13,7 °С (50:50), тем самым расширяя область их применения. Температура начала деструкции смесевых резин возрастает соответственно с 261,9 до 275,3 °С, повышая их окислительную стабильность.

6. Показано, что в диапазоне температур от минус 30 до плюс 150 °С наибольшее значение модуля упругости (от 1445 до 4,0 МПа) и, следовательно, меньшую эластичность, демонстрирует резина на основе 100 мас. ч. Therban AT 5065 VP (100:0) в режиме деформации «растяжение». У резины с соотношением каучуков 50:50 значение рассматриваемого показателя ниже (от 311 до 1,6 МПа). Наименьшую величину тангенса угла механических потерь к окончанию эксперимента имеет резина 50:50 (0,20 против 0,31 для резины 100:0), характеризуя ее как материал с относительно высокой эластической составляющей и низкой вязкой долей деформации.

7. Установлено, что срок службы РКО с применением резины на основе каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP в соотношении 50:50 возрастает до 32,4 лет, что подтверждает перспективность ее применения в составе наружного и внутреннего слоев.

8. Выявлено, что энергия конформации каучуков возрастает с 2972 (соотношение 100:0) до 3139 кДж/моль (соотношение 50:50) при 0 °С и соответственно с 16784 до 17816 кДж/моль при 150 °С. Полученные результаты показывают возможность прогнозирования эластических свойств резин по величине энергии конформации ГБНК: чем больше значение параметра, тем выше эластичность резин в процессе эксплуатации.

9. Доказано, что ГБНК Therban AT 5065 VP обеспечивает резине лучшее сохранение относительного удлинения в агрессивных средах при температурах до 125 °С в сравнении с серийно выпускаемыми резинами на основе БНКС-40АМН и Therban C3446. Резина с соотношением каучуков 50:50 обладает рациональным комплексом технологических и физико-механических свойств при температурах до 150 °С.

10. Освоены и внедрены в производство РКО с применением в наружном и внутреннем слоях резины на основе 100 мас. ч. Therban AT 5065 VP, работоспособной при воздействии агрессивных сред и температур до 125 °С в течение 12-летнего срока эксплуатации, с высокой прочностью связи к обрезиненному корду (6,8 кН/м при норме 4,5 кН/м). Технологический процесс изготовления резины внесен в нормативную документацию.

Список использованных источников

1. Лысова Г.А. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства. Рецептуростроение. Применение : тематический обзор / Г.А. Лысова, А.А. Донцов. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 56 с. – (Производство резино-технических и асбестотехнических изделий; вып. 6).

2. Zhao Jiaohong, Liu Xuan, Yang Rui. Thermal aging of hydrogenated nitrile rubber – loss of additives and its influence on elasticity maintenance // Polymer. – 2017. – V. 62. N. 7-8. – P. 588-598.

3. Большой справочник резинщика. В 2 частях / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – Москва : Техинформ, 2012. – Ч. 1: Каучуки и ингредиенты / [Агаянц И.М. и др.]. – 2012. – 735 с. – ISBN 978-5-89551-023-0.

4. Dick J.S. Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance / J.S. Dick Edition: - 2-e ed. – Cincinnati : Carl Hanser Verlag, 2009. – 591 p. – ISBN: 978-3-446-42155-4.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых изданиях ВАК России

1. Андрейкова Л.Н., Ходакова С.Я., Хорова Е.А. Использование технического углерода в пропиточных составах для улучшения эксплуатационных характеристик резинокордного композита // Каучук и резина. – 2013. – № 3. – С. 68-69.

2. Хорова Е.А., Раздьяконова Г.И., Ходакова С.Я., Румянцев П.А. Влияние стереоизомерии звеньев на свойства гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 6. – С. 45-49.

3. Хорова Е.А., Мышлявцев А.В. Применение гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков в составе изделий, эксплуатируемых в условиях воздействия повышенных температур и агрессивных сред // Вопросы материаловедения. – 2018. – № 3 (95) – С. 129-136.

4. Третьякова Н.А., Ходакова С.Я., Абольская И.И., Хорова Е.А.Влияние рецептурных факторов на прочность связи в эластомерных разнополярных системах // Каучук и резина. – 2018. – № 6. – С. 396-399.

5. Хорова Е.А., Мышлявцев А.В., Стрижак Е.А., Третьякова Н.А. Исследование гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков методами

дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа // Авиационные материалы и технологии. – 2019. – № 1 – С. 11-16.

6. Хорова Е.А., Еремин Е.Н., Вакулов Н.В. Прогнозирование изменения свойств резин на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков при термическом старении в агрессивных средах // Вопросы материаловедения. – 2020. – № 2 (102). – С. 149-155.

Публикации в рецензируемых изданиях SCOPUS

7. Khorova E.A., G.I. Razdyakonova, S.Ya. Khodakova. Effect of the structure of hydrogenated butadiene-nitrile rubber on the resistance to aggressive media and high temperatures // Procedia Engineering, 2016. – N. 152. – P. 556-562.

В материалах конференций

8. Хорова Е.А., Третьякова Н.А., Ходакова С.Я. Исследование свойств маслостойкого резинокордного композита в условиях длительного хранения // Проблемы шин и резинокордных композитов : XXIII симпозиум (15-19 окт. 2012 г.). – Москва : ВЕСКОМ, НИИШП, 2012. – С. 148-149.

9. Хорова Е.А., Третьякова Н.А., Гайдученко Л.Н., Ходакова С.Я. Разработка клеевой композиции для обеспечения высокой прочности связи между слоями покровной маслостойкой резины // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии : XVIII междунар. научно-практич. конф. (21-25 мая 2012 г.) – Москва : НИИШП, 2012. – С. 179-181.

10. Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Гайдученко Л.Н., Бобров С.П. Создание резиновой композиции повышенной маслотеплостойкости // Проблемы шин и резинокордных композитов : XXIV симпозиум (14-18 окт. 2013 г.) – Москва : ВЕСКОМ, НИИШП, 2013. – С. 321-325.

11. Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Малютин В.И., Третьякова Н.А. Исследование влияния термического старения на свойства каркасных резин // Каучук и резина – 2014: традиции и новации : IV Всерос. конф. (23-24 апр. 2014 г.) – Москва : Экспоцентр, 2014. – С. 69-70.

12. Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Третьякова Н.А., Бобров С.П. Создание маслобензостойкой резиновой композиции с температурой эксплуатации 150 ºС и выше // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии : XX юбилейная научно-практич. конф. (25-29 мая 2015 г.) – Москва : НИИШП, 2015. – С. 121-123.

13. Хорова Е.А., Раздьяконова Г.И., Ходакова С.Я. Влияние структуры гидрированного бутадиен-нитрильного каучука на стойкость к воздействию агрессивных сред и повышенных температур // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : VI междунар. научно-техн. конф. (25-30 апр. 2016 г.) – Омск : ОмГТУ, 2016. – С. 155-156.

14. Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Третьякова Н.А. Замена гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков Германии на аналоги Японии и Китая в производстве РТИ // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов : XXVII симпозиум (10-14 окт. 2016 г.) – Москва : ВЕСКОМ, НИИШП, 2016. – С. 440-442.

15. Хорова Е.А., Раздьяконова Г.И., Ходакова С.Я. О перспективности гидрированного бутадиен-нитрильного каучука для производства резино-

кордных изделий // Каучук и резина – 2016: традиции и новации : VI Всерос. конф. (19-20 апр. 2016 г.) – Москва : Экспоцентр, 2016. – С. 45-46.

16. Хорова Е.А., Раздьяконова Г.И., Ходакова С.Я., Третьякова Н.А. Создание инновационных резинокордных материалов для изделий, работоспособных в условиях воздействия повышенных температур и агрессивных сред // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : V Всерос. науч. молодежная школа-конф. (Омск, 15-20 мая 2016 г.) – Омск : ОмГТУ, 2016 – С. 271-274.

17. Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Румянцев П.А. Исследование структуры гидрированного бутадиен-нитрильного каучука методом молекулярного моделирования // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии : XXIII научно-практич. конф. (28 мая-01 июня 2018 г.) – Москва : НИИШП, 2018. – С. 25-29.

18. Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Третьякова Н.А., Бобров С.П. Исследование гидрированного бутадиен-нитрильного каучука отечественного производства со сроком хранения 30 лет // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии : XXIII научно-практич. конф. (28 мая-01 июня 2018 г.) – Москва : НИИШП, 2018. – С. 118-121.

19. Хорова Е.А., Стрижак Е.А. Исследование структуры каучуков с помощью современных методов анализа // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии : XXIV научно-практич. конф. (27-31 мая 2019 г.) – Москва : НИИШП, 2019. – С. 163-166.

20. Хорова Е.А., Мышлявцев А.В. Оценка работоспособности резин на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков при термическом старении в агрессивных средах // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : X междунар. научно-техн. конф. (26-29 фев. 2020 г.) – Омск : ОмГТУ, 2020. – С. 220-222.

21. Хорова Е.А., Еремин Е.Н. Применение гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков для создания резин повышенной тепло-агрессивостойкости // Резиновая пром-сть. Сырье. Материалы. Технологии : XXV юбилейная научно-практич. конф. (21-25 сент. 2020 г.) – Москва : НИИШП, 2020. – С. 135-137.

Патенты

22. Пат. № 2547477 Российская Федерация, МПК C08L 9/02 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01). Маслостойкая резиновая композиция : № 2013131938/05 : заявл. 09.07.2013 : опубл. 20.01.2015 / Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Гайдученко Л.Н., Бобров С.П. – 7 с.

23. Пат. № 2481956 Российская Федерация, МПК B32B 25/10 (2006.01), C08L 7/00 (2006.01). Резинокордный композит : № 2011136336/05 : заявл. 31.08.2011 : опубл. 20.05.2013 / Ходакова С.Я., Андрейкова Л.Н., Хорова Е.А., Бобров С.П. – 9 с.

24. Пат. № 2479610 Российская Федерация, МПК C09J 109/02 (2006.01). Клеевая композиция : № 2011141818/05 : заявл. 14.10.2011 : опубл. 20.04.2013/ Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Гайдученко Л.Н., Бобров С.П. – 6 с.

25. Пат. № 2645479 Российская Федерация, МПК B32B 25/10 (2006.01), C09J 5/06 (2006.01). Маслотеплостойкий резинокордный композит :

№ 2015147918 : заявл. 06.11.2015 : опубл. 19.05.2017 / Хорова Е.А., Ходакова С.Я., Третьякова Н.А., Бобров С.П. – 7 с.

26. Пат. № 2680508 Российская Федерация, МПК C08L 9/02 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01). Эластомерная композиция : № 2018118915 : заявл. 22.05.2018 : опубл. 21.02.2019 / Хорова Е.А., Третьякова Н.А., Бобров С.П. – 8 с.

27. Пат. № 2714351 Российская Федерация, МПК C08L 9/02 (2006.01), C08K 3/04 (2006.01). Маслотеплостойкая эластомерная композиция : № 2019114301 : заявл. 07.05.2019 : опубл. 14.02.2020 / Хорова Е.А., Третьякова Н.А. – 7 с.

Автор выражает глубокую признательность за оказанную помощь в выборе направления исследований первому научному руководителю Раздъяконовой Г.И., в проведении прогнозирующих расчетов Вакулову Н.В., благодарность всем соавторам публикаций, сотрудникам отдела за помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 12.10.20. Формат 60x84/16
Отпечатано на дупликаторе. Усл. печ. л. 1,4
Тираж 100 экз. Заказ 42

Типография: 644050, г. Омск-50, пр. Мира, 11, т.: 65-32-08
Омский государственный технический университет,
научное издательство