

Ломова Эльвира Наилевна

Студент магистратуры

3 курса, факультет «Химическая технология органических веществ»

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет»;

Россия, г. Нижнекамск

Плеханова Инна Сергеевна

Ведущий инженер технолог

НТЦ, ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Россия, г. Нижнекамск

Борисенко Владимир Николаевич

Начальник исследовательской лаборатории физико-механических

испытаний полимеров

НТЦ, ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Россия, г. Нижнекамск

Научный руководитель: Чиркова Ю.Н.

кандидат технических наук,

декан технологического факультета

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет»;

Россия, г. Нижнекамск

Дорофеев А.Н.

кандидат технических наук

доцент кафедры «химической технологии органических веществ»

Нижекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет»;

Россия, г. Нижнекамск

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Аннотация: Проведено сравнительный анализ морозостойкости резин на основе полибутадиеновых каучуков различных структур, изготовлены по типовой рецептуре с кремнекислотным наполнителем. Получены температурные зависимости динамического модуля упругости E' и «деформация-растяжение» с использованием прибора механического анализатора ДМА 8000. Показано, что резина на основе СКД-Л имеют низкую температуру стеклования и при этом отсутствует ее кристаллизация. Применима современная методика Гемана определение морозостойкости.

Ключевые слова: бутадиеновые каучуки, морозостойкость, кристаллизация, эластичность резины, температура стеклования.

Lomova Elvira Nailevna

Graduate student

3 courses, faculty " Chemical technology of organic substances»

Nizhnekamsk Institute of chemical technology (branch)

Of the "Kazan national research University»;

Russia, Nizhnekamsk

Plekhanova Inna Sergeevna

Leading engineer technologist

STC, PJSC " Nizhnekamskneftekhim»

Russia, Nizhnekamsk

Borisenko Vladimir Nikolaevich

Head of research laboratory of physical and mechanical testing of polymers

STC, PJSC " Nizhnekamskneftekhim»

Russia, Nizhnekamsk

Supervisor adviser: Chirkova Yu. N.

candidate of technical Sciences,

Dean of the faculty of technology

Nizhnekamsk Institute of chemical technology (branch)

Of the "Kazan national research University»;

Russia, Nizhnekamsk

Dorofeev A.N.

candidate of technical Sciences

associate Professor of " chemical technology of organic substances»

Nizhnekamsk Institute of chemical technology (branch)

Of the "Kazan national research University»;

Russia, Nizhnekamsk

FROST RESISTANCE OF RUBBERS BASED ON POLYBUTADIENE RUBBERS

Abstract: *a comparative analysis of the frost resistance of rubbers based on polybutadiene rubbers of different structures, manufactured according to a typical formulation with a silicic acid filler. The temperature dependences of the dynamic modulus of elasticity E' and "deformation-tension" were obtained using the device of the mechanical analyzer DMA 8000. It is shown that the rubber based on SKD-L has a low glass transition temperature and there is no crystallization. The modern method of Herman determination of frost resistance is applicable.*

Key words: *butadiene rubbers, frost resistance, crystallization, rubber elasticity, glass transition temperature.*

Интенсивное освоение районов Сибири и Крайнего Севера требует создания эластомерных материалов, которые могли бы надежно эксплуатироваться при низких до -55°C температурах. До 30% случаев выхода из строя машин и механизмов (автомобильный транспорт, горнодобывающая техника, технологические трубопроводы) в этих условиях связаны с разрушением или частичной потерей работоспособности резиновых деталей уплотнительного назначения. Основными причинами существующего

положения являются недостаточная морозостойкость деталей вследствие неправильного выбора эластомерной основы или снижение низкотемпературных характеристик при совместном воздействии климатических факторов.

Под морозостойкостью резин понимают их способность сохранять эксплуатационные свойства при низких температурах.

Морозостойкость определяется совместным действием двух процессов – стеклование и кристаллизация. Одной из основных областей применения морозостойких резин является добыча нефти. Особенностью работы низкотемпературных резин в области добывания нефти является эксплуатация во всепогодных условиях, а в ряде случаев необходима и стойкость к воздействию агрессивных сред, а также обеспечение работоспособности изделий в широком температурном диапазоне эксплуатации.

Морозостойкость резин характеризуется температурой хрупкости, т.е. температурой при которой полимер разрушается при механическом воздействии, определяемом в стандартных условиях механического нагружения (ГОСТ 7912). По ГОСТ 408 морозостойкость резин при растяжении характеризуется коэффициентом морозостойкости, который определяется отношением относительного удлинения под нагрузкой при отрицательной температуре к удлинению при 23°C. Коэффициент морозостойкости резин по эластическому восстановлению после сжатия K_B (ГОСТ 13808) обычно используют для характеристики уплотнительных резин. За рубежом часто используют метод Гемана – определения температуры при которой модуль жесткости резин увеличивается в определенное число раз по сравнению с модулем, определенном при комнатной температуре. Морозостойкость резин на основе аморфных каучуков характеризуется минимальной рабочей температурой, при которой сохраняется необходимый уровень показателей, обеспечивающих работоспособность изделий.

Морозостойкие резины изготавливают, как правило, из морозостойких каучуков с низкой температурой стеклования, в которых затруднена кристаллизация. Наличие в главной цепи каучука двойных связей (СКД-Л с

низким содержанием винильных звеньев) обеспечивает повышенную морозостойкость резин. [1-5]

Целью данной работы является изучение влияния полибутадиеновых каучуков с низким содержанием винильных звеньев на морозостойкость резин на их основе.

Приведены результаты исследований с применением полибутадиеновых каучуков функционализированный каучук СКД-L получен на литиевом катализаторе, содержание 1,4-цис-звеньев составляет ~ 50-55 % мас. и вязкость по Муни на уровне 60,0 – 77,0 ед. Муни. Для сравнения использовали каучук СКДН, полученный на неодимовой катализаторе, содержание цис-звеньев на уровне 95,8- 96,9 % мас. и вязкость по Муни равная 43,0 ед. Муни.

Проведены испытания резиновых смесей и вулканизатов на основе исследуемых каучуков, изготовленных по типовым производственным рецептурам с кремнекислотным наполнителем (КН).

Исследование морозостойкости резин проводили на приборе ДМА 8000 ф. «Perkin Elmer» в режиме растяжения при частоте 10 Гц, амплитуде деформации 0,05 мм. Размеры образцов: длина 10 мм, толщина 2 мм, ширина 6 мм. Измерения проводились при скорости нагрева образца 3°С/мин.

С помощью динамического механического анализа (ДМА) возможно количественное определение механических характеристик резин от температуры.

На рисунке 1 демонстрируется влияние типа каучука на морозостойкость резин.

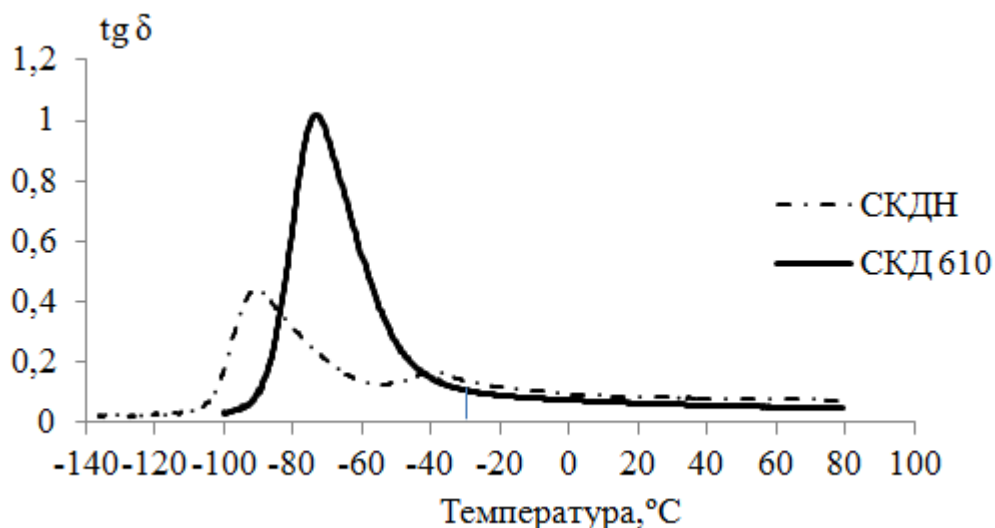


Рис.1 – Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для резин с КН

Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ полученные на ДМА 8000 позволяют найти температуры стеклования исследуемых каучуков (T_c), для резин на основе СКД- L равна $-100\text{ }^\circ\text{C}$, данный показатель для резин на основе СКДН равен $-109\text{ }^\circ\text{C}$ (расчет проведен по касательной «onset» по кривой $\text{tg } \delta$). Из результатов испытаний видно, что резины на основе низковинильных литиевых полибутадиеновых каучуков обладают низкой температурой стеклования.

На рисунке 2 показана зависимость E' от температуры для резин, полученных по типовой производственной рецептуре с применением 50 мас.ч. КН.

Результаты испытаний на ДМА показали (рис.2), что переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре \sim минус $60\text{ }^\circ\text{C}$ (расчет проведен по касательной конца перехода «end» на кривой изменения модуля, E'). Таким образом, при температурах выше $-60\text{ }^\circ\text{C}$ резина имеет высокую эластичность, т. е. обладает повышенной морозостойкостью.

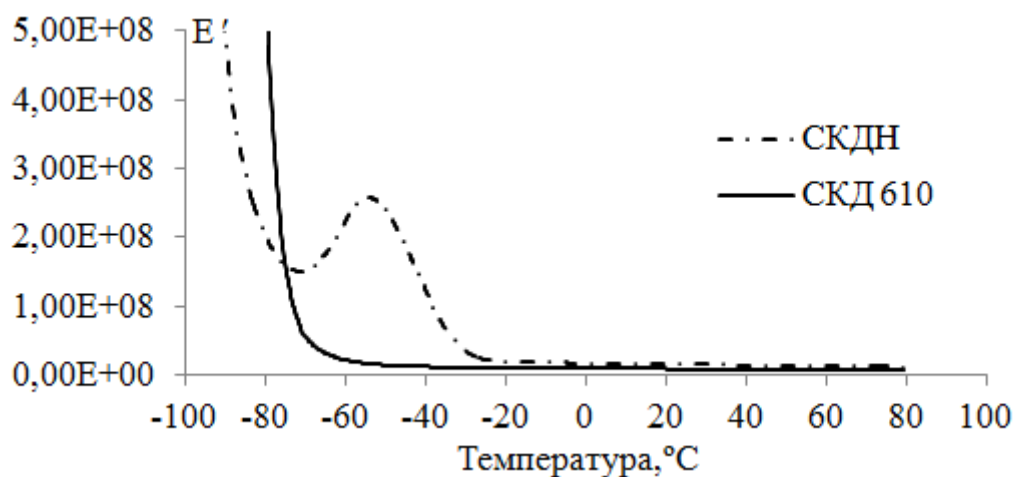


Рис.2 – Зависимость E' от температуры для резины с КН

Наиболее высоким значением E' при температуре $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладают резины на основе СКД-Н модуль эластичности равен $188,1\text{ МПа}$. Это обусловлено кристаллизацией резины при отрицательных температурах, вследствие этого подвижность макромолекул резко снижается, что приводит к повышению модуля при растяжении, и, следовательно жесткости резины. То есть резина на основе СКД-Н при этой температуре «дубеет» и становится не работоспособной. Например, уплотнительные резины не смогут обеспечить герметичность соединений, а подвижное соединение будет не эластичным.

Наименьшее значение E' при температуре $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ у резины на основе СКД 610, данный показатель находится на уровне $23,5\text{ МПа}$. Данный уровень модуля упругости показывают очень хорошую эластичность резины (например, модуль при растяжении резины обычно находится от 10 до 20 МПа при положительных температурах). Соответственно резина на основе СКД- L при $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ будет иметь близкие характеристики по жесткости в сравнении с положительными температурами.

Таким образом, каучук СКД- L наиболее приемлем для изготовления резинотехнических изделий зимнего назначения.

Использованные источники

1. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. -Москва: «Химия», 1973. – 240с.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - Москва: «Химия», 1978. – 544 с.
3. Кирпичников П.А., Аверко -Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука.- Ленинград: «Химия», 1987.- 424с.
4. Шутилин Ю.Ф.Физикохимия полимеров: Монография/ Ю.Ф. Шутилин
5. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. «Особенности построения рецептур для морозостойких резин»//Авиационные материалы и технологии.- 2013- №3.-с.53.