

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.К. АММОСОВА»
Институт естественных наук
Химическое отделение

ПРОКОПЬЕВ АЙСЕН МИЧИЛОВИЧ

**Исследование климатического старения резин на основе фторкаучука и
смесей бутадиеновых и нитрильных каучуков**

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание степени магистра

Направление подготовки: 04.04.01 Химия

Направленность (профиль) Химическое материаловедение

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день создание морозостойких и агрессивностойких уплотнительных материалов является важной задачей, так как применяемые на данный момент промышленные марки резин не всегда отвечают предъявляемым требованиям. Существующие на данный момент масло- и бензостойкие промышленные резины для различной техники, работающей в условиях холодного климата, на основе полярных каучуков не всегда обладают достаточной морозостойкостью. Для решения этой проблемы с переменным успехом применяются несколько методов, например: использование новых некристаллизующихся каучуков с низкой температурой стеклования, введение больших доз пластификаторов, правильный подбор вулканизационной системы и наполнителя и др. Одним из наиболее перспективных и экономически целесообразных способов повышения морозостойкости может стать применение смесей полимеров.

Использование смесей каучуков позволяет сочетать разные свойства в одном материале и создавать резины уплотнительного назначения с высоким комплексом эксплуатационных свойств. Потенциально перспективным направлением работ может являться совмещение каучуков с прямо противоположными свойствами, например полярного и неполярного каучука, которые, соответственно, обладают стойкостью к углеводородным средам и морозостойкостью. Особый интерес представляет их дальнейшее поведение при рабочих условиях, когда материал подвергается длительному воздействию агрессивных сред и низких температур. Оценить это возможно только с помощью проведения натуральных испытаний, когда имеются рабочая среда и постоянно изменяющаяся температура окружающей среды.

Некоторые уплотнительные устройства работают в очень агрессивных средах. В последнее время все большее распространение получают полярные масла, которые обладают относительно высокой агрессивностью по сравнению с традиционными минеральными маслами. Промышленные

резины, которые предназначены для работы в обычных углеводородных маслах, не всегда могут сохранять длительную работоспособность в полярных средах. Фторкаучуки могут представлять собой перспективную основу для создания резин уплотнительного назначения за счет своей высокой стабильности и стойкости в агрессивных средах. Однако их низкотемпературные свойства при рабочих температурах нуждаются в дальнейшем изучении и, возможно, в улучшении.

Для детальной оценки работоспособности уплотнительных резин в условиях, приближенных к реальным, необходимо проводить исследования с натурной экспозицией образцов в климатических условиях Республики Саха (Якутия) (РС(Я)). Климат РС(Я) характеризуется (20–30 °С) среднесуточными колебаниями температур с переходом через 0 °С в осенне-весенний период и низкими значениями зимних минимальных температур, которые могут достигать –60 °С, а в летнее время температурам может доходить до +40 °С. Таким образом, только комбинируя лабораторные испытания с натурной экспозицией можно получить объективные данные по работоспособности разрабатываемых материалов, что позволяет в дальнейшем прогнозировать срок их работы и надежность при эксплуатации.

Целью диссертационной работы является оценка работоспособности резин на основе смесей каучуков и фторкаучуков в качестве эластомеров уплотнительного назначения, в условиях климата РС(Я) и одновременного воздействия углеводородной среды.

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

- Проведение климатического старения резин на основе смесей каучуков и фторкаучука и оценка их климатической стойкости;
- Мониторинг основных эксплуатационных свойств резин в течение всего периода натурной экспозиции;
- Отработка методики количественного определения пластификатора в резинах на основе смесей каучуков и исследование влияния содержания пластификатора на свойства резин;

- Разработка рекомендаций по созданию уплотнительных устройств для работы в климатических условиях РС(Я) на основе смесей каучуков и фторкаучуков

Научная новизна.

Впервые была проведена натурная экспозиция уплотнительных резин на основе смесей каучуков (БНКС-18, СКД, СКИ-3) и фторкаучука (СКФ-32) в условиях климата РС(Я). В результате проведенных исследований было установлено, что резины на основе смесей каучуков, несмотря на полную потерю пластификатора, сохраняют практически все свои эксплуатационные свойства, в том числе остаточную морозостойкость. В свою очередь, резина на основе фторкаучука так же продемонстрировала сохранение всех своих эксплуатационных свойств, однако было обнаружено, что низкотемпературные свойства этих резин требуют дальнейшего изучения и улучшения

Практическая значимость работы. Данные, которые были получены в результате проведенной работы, позволяют рекомендовать применение смесей каучуков разной природы (бутадиен-нитрильных и диеновых в соотношении 70:30 соответственно) в качестве основы для создания уплотнительных устройств, работоспособных в климатических условиях РС(Я). Было также показано, что резины на основе фторкаучука не могут применяться в качестве основы для создания уплотнительных устройств для подобных климатических условий, несмотря на их исключительную стойкость в углеводородных средах.

Достоверность и обоснованность результатов научных положений, результатов, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе, достигнута: за счет корректного применения методов исследований по ГОСТ

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 57 страницах, включает 5 таблиц, 19

рисунков, список использованной литературы содержит 40 наименований.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, определяются цели и задачи, осуществляется выбор предмета и объекта исследования. Формулируются положения, выносимые на защиту

В первой главе осуществляется литературный обзор по теме, описаны термодинамика смесей эластомеров, влияние пластификатора на резину, выполнен обзор на ранее исследованные работы.

Во второй главе описаны методы и объекты исследований

Объектами исследования выступали резина на основе бутадиеновых и нитрильных каучуков и фтор каучуков:

- бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18, который благодаря высокой стойкости к действию масел и других агрессивных агентов нашел широкое применение для изготовления различных маслостойких РТИ, однако данный каучук имеет ограниченную морозостойкость ($T_C = -46\text{ }^\circ\text{C}$);

- изопреновый каучук СКИ-3, который в настоящее время является одним из наиболее популярных полимерных материалов, которые применяются в различных областях техники; являясь каучуком общего назначения он не обладает стойкостью к углеводородным средам, но имеет относительно высокую морозостойкость ($T_C = -61\text{ }^\circ\text{C}$);

- бутадиеновый каучук СКД отличается рядом ценных свойств и прежде всего высокой эластичностью, морозостойкостью ($T_C < -100,0\text{ }^\circ\text{C}$) и износостойкостью.

На основе вышеперечисленных каучуков была разработана резиновая смесь на основе 70 масс.ч. бутадиен-нитрильного каучука и 30 масс.ч. диеновых каучуков, имеющая в своём составе такие ингредиенты, как стеариновая кислота, наполнитель – технический углерод П803, вулканизирующий агент – сера, пластификатор – дибутилфталат, активатор вулканизации – оксид цинка, ускорители вулканизации – сульфенамид Ц и

морфолин, а также противостаритель – неозон Д.

Одним из объектов исследования являлась резиновая смесь «Р-11» на основе фторкаучука СКФ-32. Данная смесь была разработана и на данный момент реализуется компанией «Альфа-Фтор» (Россия, г. Москва). Смесь используется для изготовления формовых и не формовых резиновых и резинометаллических деталей различной конфигурации, работающих в среде воздуха или углеводородных масел при температурах от минус 20 °С до плюс 200 °С (различные прокладки) или в динамических условиях трения (манжеты, кольца).

Далее были изготовлены образцы резин на основе смеси каучуков (БНКС-18+СКД+СКИ-3) и фторкаучука («Р-11»), которые были помещены в закрытые емкости с углеводородной средой для климатического старения (нефть). Емкости были помещены в неотапливаемый склад и экспонировались в течение 12 месяцев в климатических условиях г. Якутск. Каждые 2 месяца образцы вынимали из нефти и подвергали испытаниям. Часть образцов (резина на основе смеси каучуков) была помещена в среду в нагруженном состоянии. Для этого использовали струбцины и ограничители, с помощью которых образцы сжимались на 20% от исходной высоты.

Были выбраны следующие **методы исследования:**

Физико-механические свойства резин ГОСТ 270-84 «Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении»; (ϵ_p и f_p); разрывная машина SHIMADZUAGS-J

Остаточная деформация сжатия ГОСТ 9.029-74 «Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия»; ОДС; струбцины, сушильный шкаф ES-46

Определение сопротивления резин истиранию при скольжении ГОСТ - 426-77 «Метод определения сопротивления истиранию при скольжении»; (ΔV); аппарат МИ-2.

Определение маслостойкости резин испытания проводятся в соответствии с

ГОСТ 9.030-74 «Методы испытаний на стойкость в ненапряжённом состоянии к воздействию жидких агрессивных сред».

Определение содержания пластификатора после климатического старения методом ИК-спектроскопии Varian 7000 FT-IR. Данный метод позволяет определить количественный и качественный состав эластомеров по содержанию в полученных из них растворах определенных функциональных групп.

Определения морозостойкости резины испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 13808-79 «Метод определения морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия»

В третьей главе предоставлены результаты климатических испытаний резин.

Для качественного и количественного определения оставшегося пластификатора дибутилфталата в резинах, которые подвергались климатическому старению внефти, пользовались ИК-Фурье спектрометром Varian 7000 FT-IR. В полученных спектрах интерес представляли полосы поглощения дибутилфталата отвечающие валентным колебаниям C=O (1725 см^{-1}) и две интенсивные полосы колебания C-O-C (1280 и 1120 см^{-1}) в сложных эфирах. Для определения содержания пластификатора методом ИК-спектроскопии подготовили образцы с содержанием пластификатора 0, 12,5,25 масс.ч. Далее был построен график, который отображал зависимость содержания пластификатора от суммарной площади пиков. В составе резины «Р-11» на основе СКФ-32 не было обнаружено традиционных пластификаторов.

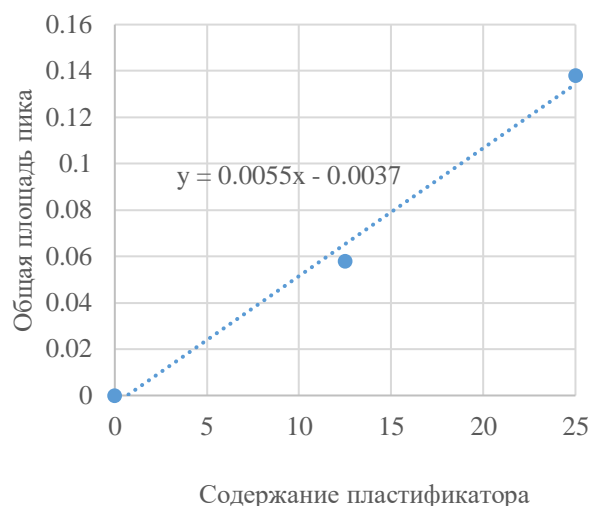


Рисунок 1 – Зависимость содержания пластификатора от суммарной площади пиков.

Исследование влияния содержания пластификатора на свойства резин показало, что высокое содержание дибутилфталатанеблагоприятно сказывается на условной прочности, износостойкости и ведет к повышению значений остаточной деформации сжатия (ОДС). В то же время наличие пластификатора приводит к повышению значений относительного удлинения и стойкости к агрессивным средам. Однако, содержащийся в резине в количестве 25 масс.ч. дибутилфталат существенно повышает морозостойкость, K_B (коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия) при -50°C составлял 0,44.

Свойства резин на основе смесей каучуков и фторкаучуков после 12 месяцев климатического старения в углеводородной среде представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Свойства резины на основе смесей каучуков после натурной экспозиции

Время экспозиции, мес.	Условная прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Степень набухания, %	ОДС, %		Содержание пластификатора	К _В при -50°С
				В свободном состоянии	В нагруженном состоянии		
0	8,1	271,4	-	58,1	-	25	0,44
2	6,2	237,1	20,7%	45,8	-16,4	0,4	0,15
4	6,8	277,5	20,8%	47,6	-13,1	0,4	0,10
6	6,6	236,4	21,1%	51,3	-12,2	0,4	0,13
8	6,8	222,2	20,1%	58,1	-18,2	4	0,12
10	6,8	265,8	19,7%	59,3	-11,3	6	0,14
12	6,3	240,1	20,1%	60,1	-10,4	4	0,13

Было обнаружено, что пластификатор полностью вымывается из резины на основе смесей каучуков средой уже в первые месяцы экспозиции. Но несмотря на это, резина сохраняет морозостойкость (~0,15), что может быть объяснено наличием в рецептуре морозостойких каучуков общего назначения СКД и СКИ-3. Снижение ОДС, по всей видимости, объясняется вымыванием пластификатора. Свойства резины на основе фторкаучука СКФ-32 за весь период натурной экспозиции меняются незначительно. Стоит отметить, что степень набухания резины «Р-11» практически равна нулю. Несмотря на то, что большинство исследованных эксплуатационных свойств отвечает нормативным требованиям, предъявляемым к резинам уплотнительного назначения, низкое значение коэффициента морозостойкости, говорит о том, что низкотемпературные свойства этих резин требуют дальнейшего изучения и улучшения.

Таблица 2 – Свойства резины «Р-11» на основе СКФ-32 после натурной

ЭКСПОЗИЦИИ

Время экспозиции, мес.	Условная прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Степень набухания, %	ОДС%	К _в при -15°С
0	11,9	156	-	41,1	-
2	11,4	127	0,8	41,6	0,11
4	10,4	191	0,5	43,1	0,11
6	12,1	189	0,4	55,6	0,13
8	12,7	140,3	0,6	46,8	0,12
10	12,5	138,5	0,7	52,5	0,13
12	11,6	171,4	0,7	54,6	0,13

Выводы

- Показано влияние пластификатора на свойства резины на основе смесей каучуков. Наличие пластификатора существенно повышает морозостойкость, но снижает прочность, износостойкость и ОДС резин вследствие пластифицирующего действия и уменьшения межфазного взаимодействия макромолекул. Стойкость к воздействию углеводородной агрессивной среды (масло ВГМЗ) при этом практически не меняется, а стойкость в полярных средах (БЗВ) улучшается.
- ИК-спектроскопия позволяет обнаружить пластификатор в составе резин, для определения количественных параметров содержания пластификатора в резинах были построены градуировочные графики и отработана методика его определения в композициях на основе смесей каучуков.
- Исследованы свойства резин на основе смесей каучуков в течение 12

мес. в условиях климатического старения в углеводородной среде. В течение всего периода экспозиции резких изменений таких свойств, как условная прочность при растяжении, остаточная деформация сжатия не наблюдали, кроме незначительного циклического изменения степени набухания резин в среде и существенного снижения показателя K_v у резин на основе смесей каучуков.

- Обнаружено, что пластификатор полностью вымывается из резин на основе смесей каучуков средой уже в первые месяцы экспозиции. Но несмотря на это, резина сохраняет остаточную морозостойкость ($\sim 0,15$), что может быть объяснено наличием в рецептуре морозостойких каучуков общего назначения СКД и СКИ-3.
- Рассмотренные в ходе исследования свойства фторкаучуков за весь период натурной экспозиции менялись незначительно. Фторкаучуки не являются морозостойкими каучуками, но обладают уникальной стойкостью в средах различного происхождения, что было подтверждено в ходе исследования. Низкотемпературные свойства этих резин требуют дальнейшего изучения и улучшения.