

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет
имени М.К. Аммосова»
Институт естественных наук
Химическое отделение

АЛАДОВА АННА АНАТОЛЬЕВНА

**«ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ КАК СПОСОБ
ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ РЕЗИН УПЛОТНИТЕЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ»**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание степени магистра
Направление подготовки 04.04.01 Химия.

Направленность (профиль) Химическое материаловедение

Якутск, 2021 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В данное время актуальной проблемой является низкая морозостойкость, износостойкость, также недостаточная агрессивностойкость эластомерных материалов, предназначенных для техники, которая эксплуатируется в регионах с суровыми климатическими условиями, в том числе РС(Я). Основными причинами выхода из строя резиновых деталей в зимнее время являются недостаточная их морозостойкость или снижение низкотемпературных характеристик материала при совместном воздействии климатических и эксплуатационных факторов в процессе работы.

Для надежной работы эксплуатации эластомерных материалов в экстремальных климатических условиях Севера, они должны обладать повышенным уровнем характеристик. Достижение в одном эластомерном материале комплекса разных по своей природе свойств: высоких физико-механических, маслостойких, релаксационных и низкотемпературных характеристик - довольно сложная задача. Она достигается разнообразными рецептурно-технологическими способами, один из которых – модификация резин введением в бинарную смесь малых количеств третьего полимера. Установлено, что введение в бинарную смесь малых количеств третьего полимера или низкомолекулярной добавки, приводит к заметному улучшению физико-механических свойств композиций вследствие формирования новых границ раздела с более низким межфазным натяжением. Межфазное натяжение является важнейшим фактором, определяющим как получение, так и устойчивость систем. Морозостойкость резин зависит от химической природы, применяемых при изготовлении каучуков (полярные и неполярные). Ингредиенты резиновых смесей, такие как наполнители, пластификаторы, компоненты вулканизирующей системы, во многом влияют на морозостойкость резин.

В ранее проведенных работах была рассмотрена возможность применения смесей каучуков БНКС-18, БНКС-26, СКИ-3 и СКД для разработки резин, предназначенных для различной техники.

Целью диссертационной работы является разработка морозостойких и агрессивностойких эластомерных материалов на основе смесей нитрильных (БНКС-18) и диеновых (СКИ-3, СКД) каучуков, которые будут применяться в технике, эксплуатирующийся в условиях холодного климата, а также в других смежных областях.

Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:

1. Анализ и подбор нитрильных и диеновых каучуков, обеспечивающих сочетание морозостойких, износо- и агрессивностойких свойств.
2. Разработка оптимального состава эластомерных материалов, обеспечивающих сочетание морозостойких и износо-, агрессивностойких свойств.
3. Изготовление образцов эластомерных материалов, с различным добавлением нитрильного и диенового каучука.
4. Исследование комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик полученных эластомерных материалов.
5. Определение оптимальной рецептуры резиновой смеси, обладающей повышенным уровнем эксплуатационных характеристик.

Научная новизна

Методами электронной и атомно-силовой микроскопии изучена фазовая морфология резиновых смесей на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 и диеновых каучуков СКД и СКИ-3 при их различных соотношениях. Обращение фаз наблюдается при соотношении БНКС-18:(СКИ-3, СКД) =50:50. Соотношение БНКС-18:(СКИ-3, СКД) =70:30 обеспечивает эластомерному материалу высокую морозостойкость, устойчивость в полярных и неполярных средах, приемлемые физико-механических показателей

Практическая значимость работы:

1. Разработаны рецептуры и технология изготовления морозостойких резин на основе смесей бутадиен-нитрильного и диеновых каучуков, работоспособных в минеральных, так и в синтетических маслах в условиях трения и интенсивного абразивного износа.
2. Показана эффективность применения смесей бутадиен-нитрильного и диеновых каучуков в резинах, для снижения себестоимости их получения при производстве.

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

Апробация работы.

Материалы диссертации апробированы в виде научных докладов, прошли обсуждение на научных и научно-практических конференциях различных уровней (всего конференций 2):

1. XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»;
2. Всероссийская научно-практическая конференция «ЭРЭЛ-2021».

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 62 страницах машинописного текста, включающего 66 рисунков, 7 таблиц, список литературы из 46 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе был проделан литературный обзор методов модификаций эластомерных материалов. Также было изучено рецептуростроение резиновых смесей, перечислены ингредиенты, оказывающие преимущественное влияние на характеристики различных резиновых смесей и резин.

Во второй главе описаны методы и объекты исследований, приведены рецептуры исследованных резин.

Объектами исследования являются бутадиен–нитрильный каучук БНКС-26, изопреновый каучук СКИ-3, бутадиеновый каучук СКД и смеси резин на их основе. Показаны стадии смешения резиновых смесей и их рецептуры.

Были изготовлены резиновые смеси, где основным каучуком был БНКС-18, который является агрессивностойким и наиболее морозостойким из нитрильных каучуков. Для дальнейшего повышения морозостойкости была добавлена смесь каучуков: изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД), которые также обладают несколько лучшей стойкостью к полярным агрессивным средам по сравнению с БНКС. Каучук СКИ-3 вводится для снижения скорости кристаллизации каучука СКД.

Таким образом, бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18 присутствует, как компонент смеси, отвечающий за стойкость к неполярным агрессивным средам. В качестве компонентов, которые преимущественно отвечают за морозостойкость, износостойкость и стойкость к полярным агрессивным средам были выбраны диеновые каучуки: изопреновый СКИ-3 и бутадиеновый СКД.

Для нахождения оптимального сочетания этих каучуков были выбраны определенные соотношения полимерных компонентов смеси (в массовых частях), которые приведены на таблице 1.

Смешивание производили в пластикордере Brabender закрытого типа при температуре 40 °С, при частоте вращения вала 40 об/мин. Режим смешения представлен в таблице 4.

Таблица 4

Режим смешения

Ингредиенты	Время
БНКС-18	0
Стеариновая кислота	1
Маточная смесь	2
ТУ П803	3
Сера	4
Дибутилфталат	5
Оксид цинка	7
Сульфенамид Ц	8
Морфолин (DTDM)	8
Неозон Д	9
Всего	15

Из готовой резиновой смеси формовали образцы и вулканизировали при температуре 150 °С в течение 25 минут в электропрессе GT-7014-N10C GOTECH под давлением от 2 до 8 Т.

Свойства разработанных эластомерных материалов определяли в соответствии со следующими методами исследования эксплуатационных характеристик по ГОСТ:

- определение физико-механических свойств проводили по ГОСТ 270–84 на разрывной машине Autograph AGS-JSTD Shimadzu;
 - определение остаточной деформации сжатия проводили по ГОСТ 9.029–74, при температуре старения 100 °С в течение 72 часов;
 - определение износостойкости провели по ГОСТ 23509–79, на машине для испытания на истирание МИ-2 с поджимным грузом массой 2600 г, в течение 300 с, где применялась шлифовальная шкурка с размерами зерна 80–100 мкм (P150);
 - для оценки маслостойкости резины ускоренные испытания проводили по ГОСТ 9.030–74, образцы помещали в емкости с маслами, а затем ставили в термошкаф, где выдерживали в течение 24 ч, при температуре 90 °С. В качестве среды применяли следующие масла:
1. масло ВМГЗ (ТУ 38.101479–86) – это углеводородное, гидравлическое масло с диапазоном рабочих температур от -40 до 50 °С. Применяется в

- системах гидропривода, гидроуправления в машинах, работающих на открытом воздухе;
2. масло Б-3В (ТУ 38.101295-85) – это синтетическое масло на основе сложных эфиров пентаэритрита и жирных кислот с комплексом присадок, диапазон рабочих температур от -40 до 200 °С, применяется в газотурбинных двигателях, редукторах вертолетов и прочей техники, при повышенных температурах.
- коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия определяли при температуре -50 °С по ГОСТ 13808–79.
 - исследование структур методом дифференциально-сканирующей калориметрии, проведено на приборе DSC 204 F1 Phoenix Фирмы NETZSCH.
 - исследование надмолекулярной структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) фирмы JEOL JSM-7800F.
 - испытания на Атомно-силовом микроскопе фирмы Ntegra Prima (NT-MTD).

В третьей главе представлены результаты исследований резин на основе смесей каучуков, которые сохраняют морозостойкость в процессе эксплуатации, имеют высокие показатели износостойкости и являются работоспособными в агрессивных рабочих средах.

При проведении испытаний были получены эксплуатационные свойства исследованных резин, приведенные в таблице 5.

Таблица 5

Основные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного (БНКС-18) и диеновых (СКД, СКИ-3) каучуков

Резиновая смесь	ОДС, %	ϵ_p , %	Q, %		K_B , %	$\Delta V, \text{см}^3$	T_c , °С
			ВМГЗ	Б-3В			
1. НД-0-100	61,2	160	46,97	30,07	0,87	1,502	-69,3
2. НД-10-90	59,5	166	42,60	31,02	0,76	1,271	-65,6
3. НД-30-70	58,1	227	32,31	28,48	0,53	1,167	-66,9
4. НД-40-60	62,2	260	27,10	34,46	0,53	1,137	-63,6
5. НД-50-50	64,5	262	19,17	33,68	0,45	1,011	-62,6
6. НД-60-40	61,3	272	16,53	34,04	0,56	1,069	-63,6
7. НД-70-30	61,2	305	13,13	34,75	0,73	1,158	-54,3
8. НД-100-0	74,0	353	1,94	26,09	0,37	1,202	-52,2

Для того, чтобы исследовать надмолекулярную структуру образцов, таких как, маточная смесь и смесь полимеров, для изучения фазовой морфологии мы проводили испытания на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) фирмы JEOL JSM-7800F. Ниже предоставлены снимки маточной смеси (рис. 1) и смеси полимеров (рис.2).

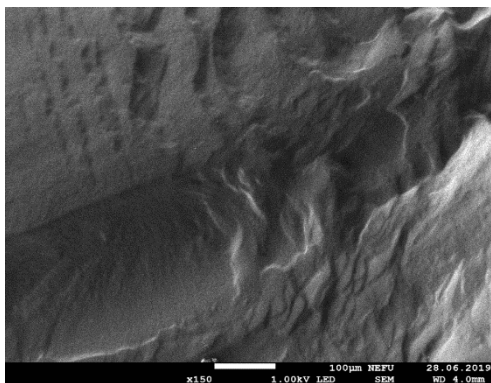


Рисунок 1. Маточная смесь
СКИ 3 + СКД

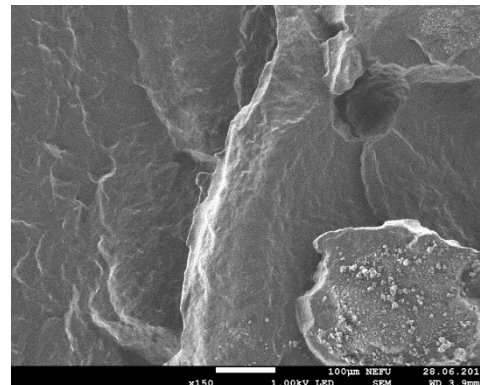


Рисунок 2. Смесь полимеров
СКИ 3 + СКД + БНКС

Для более подробного изучения образцов, а также отдельных фаз, проводили исследование на атомно-силовом микроскопе (АСМ) фирмы Ntegra Prima (NT-MTD). Был применен полуконтактный режим работы. Ниже предоставлены фазовые микрофотографии в приведенных размерах, как 30*30 мкм, снимки были произведены для таких резин, как НД 0–100, НД 30–70, НД 50–50, НД 70-30 (рис. 3-17).

НД 0–100:

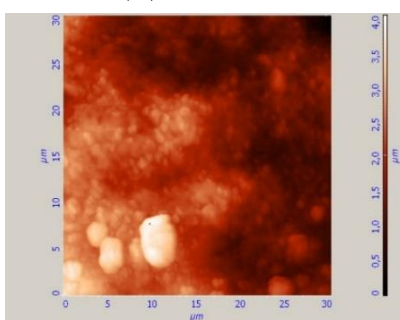


Рис.3.30x30 мкм 2D снимок

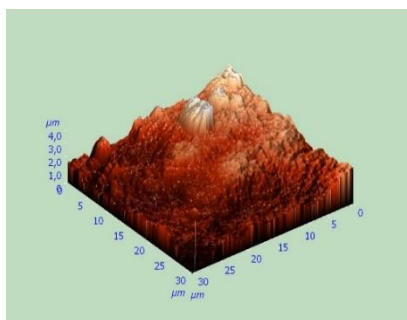


Рис.4.30x30 мкм 3D снимок

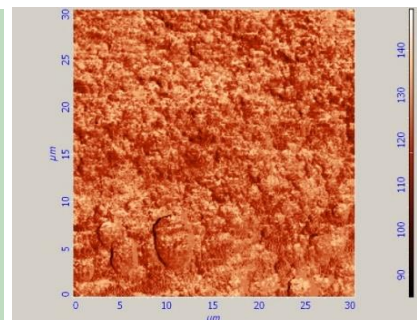


Рис.5.30x30 мкм фаза

НД 30–70:

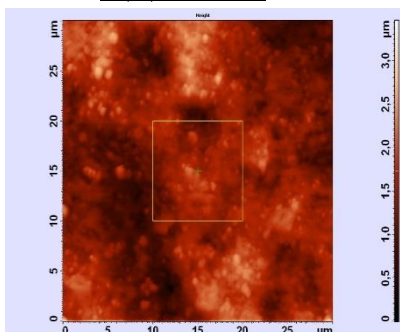


Рис.6.30x30 мкм 2D снимок

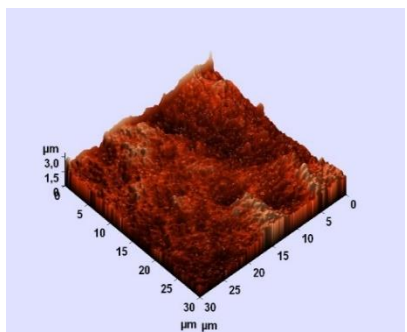


Рис.7.30x30 мкм 3D снимок

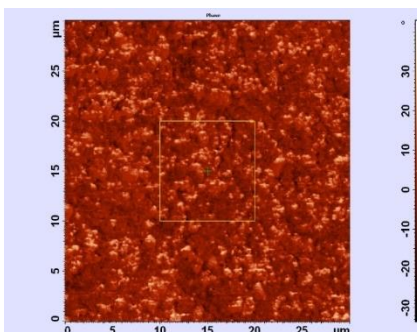


Рис.8.30x30 мкм фаза

НД 50–50:

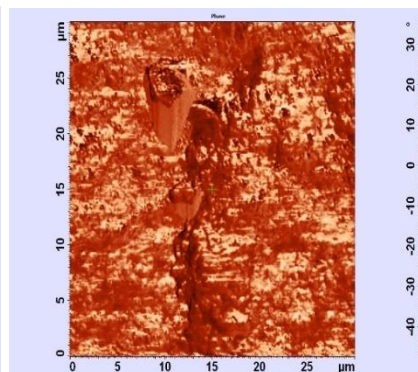
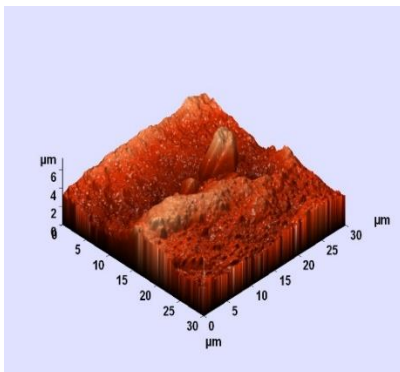
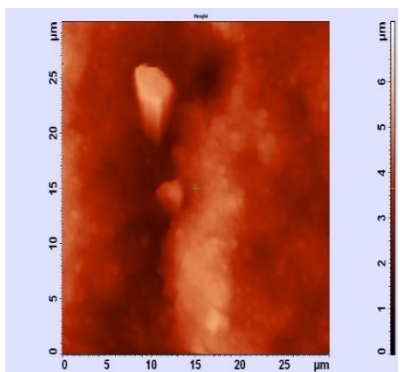


Рис.9.30x30 мкм 2D снимок

Рис.10.30x30 мкм 3D снимок

Рис.11.30x30 мкм фаза

НД 70–30:

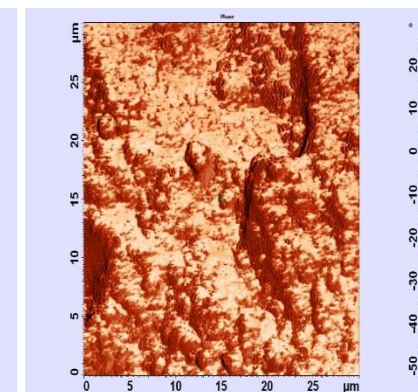
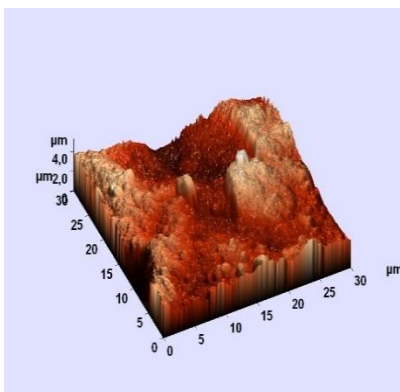
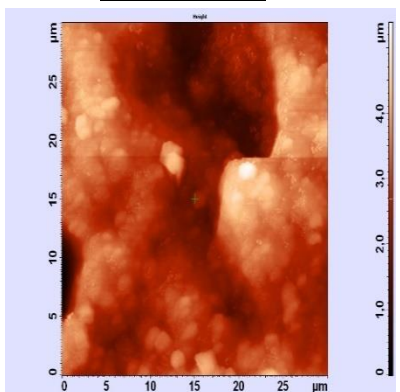


Рис.12.30x30 мкм 2D снимок

Рис.13.30x30 мкм 3D снимок

Рис.14.30x30 мкм фаза

НД 100–0:

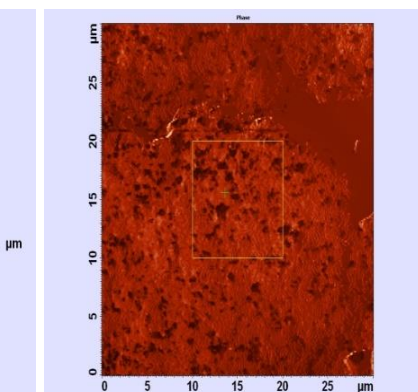
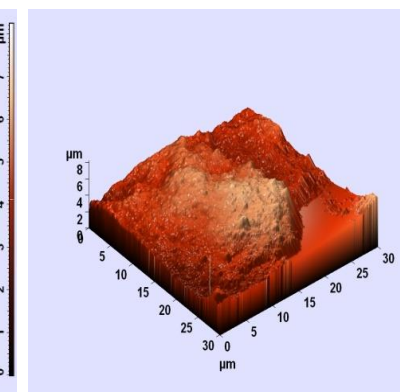
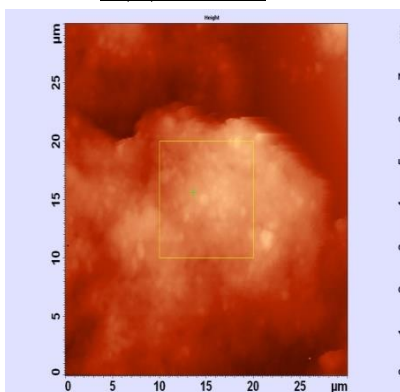


Рис.15.30x30 мкм 2D снимок

Рис.16.30x30 мкм 3D снимок

Рис.17.30x30 мкм фаза

На приведенных микрофотографиях, полученных с помощью АСМ, были различимы отдельные фазы, которые состояли из каучуков различной природы. В использованном методе исследования наиболее темные области отвечают за более жесткую фазу. Можно сделать предположение, что наиболее темные области (рис. 11,14) состоят преимущественно из БНКС-18. Учитывая характер распределения одного каучука в другом, на рисунке 14, можно утверждать, что полимеры были хорошо диспергированы, что может объяснить достаточно высокий уровень полученных эксплуатационных

свойств. Обращение фаз, по-видимому, происходит при соотношении БНКС-18:(СКИ-3, СКД) =50:50. Это подтверждается свойствами эластомерных материалов во всем изученном диапазоне составов. После этого соотношения (НД 50:50) матрицей является БНКС-18, в которой диспергированы неполярные каучуки.

Таким образом, после анализа всех полученных экспериментальных данных, было установлено, что оптимальным соотношением нитрильных и диеновых каучуков является соотношение 70:30.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. В ходе проведенной работы были рассмотрены различные составы резин на основе каучуков БНКС-18, СКД и СКИ-3, которые могут применяться в качестве морозостойкого и агрессивостойкого материала для уплотнительных деталей, предназначенных для техники, эксплуатирующейся в условиях холодного климата, а также для смежных областей.

2. Оптимальной рецептурой для резин уплотнительного назначения является смесь №7 (НД-70-30). Смесь № 7 сочетает такие свойства как: приемлемые физико-механические свойства, стойкость к углеводородным средам, высокая морозостойкость. Данная резиновая смесь имеет значения остаточной деформации после сжатия ниже на 17,2%, показатели объемного износа резин ниже на 3,6%, морозостойкость, определенная по K_v , выше на 97,2%, а температура стеклования ниже на 2,1°C, по сравнению с резиной № 8, без добавления диеновых каучуков.

3. В результате исследования разработанных резин методом атомно-силовой микроскопии, было установлено, что каучуки хорошо диспергированы при соотношении 70:30, что может объяснять полученные эксплуатационные свойства.