

УДК 66.017

Е.А. Хорова¹, А.В. Мышлявцев², Е.А. Стрижак¹, Н.А. Третьякова¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-11-16

Предметом исследования явились эластомерные композиции Therban на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (ГБНК) с содержанием акрилонитрила 49% и степенью ненасыщенности от 0,9 до 6,0% и их смесей. Методы исследования эластомерных композиций – дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и динамический механический анализ (ДМА).

Представлены результаты определения температуры стеклования, динамического модуля упругости, тангенса угла механических потерь ГБНК-композиций. Оценены совместимость бинарных смесей полимеров и степень сшивания.

Сделан вывод об использовании ДСК и ДМА в качестве методов оперативного контроля за изменениями, происходящими в ГБНК-композициях в заданных условиях эксплуатации.

Ключевые слова: смеси полимеров, гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, модуль упругости, тангенс угла механических потерь, температура стеклования.

Е.А. Khorova¹, A.V. Myshlyavtsev², E.A. Strizhak¹, N.A. Tretyakova¹

EXAMINATION OF HYDROGENATED BUTADIENE-NITRILE RUBBERS BY METHODS OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

The subject of the study were Therban elastomeric compositions based on hydrogenated butadiene-nitrile rubbers (HNBR) with 49% content of acrylonitrile and unsaturation degree of 0,9 to 6,0% and their mixtures. Research methods of elastomeric compositions are the differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA).

The results of the determination of the glass transition temperature, elastic modulus, mechanical loss tangent of HNBR-compositions are presented. The compatibility of binary polymer mixtures and the degree of crosslinking are evaluated.

The conclusion is made about the use of DSC and DMA as methods of operational control over the changes occurring in the HNBR-compositions in the given operating conditions.

Keywords: polymer mixtures, hydrogenated butadiene-nitrile rubber, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, elastic modulus, mechanical loss tangent, glass transition temperature.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр «Прогресс» [Federal State Unitary Enterprise «Federal Research and Production Center «Progress»]; e-mail: info@progress-omsk.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Омский государственный технический университет» [Federal State Budgetary Institution of Higher Education «Omsk State Technical University»]; e-mail: info@omgtu.ru

Введение

В последние годы перспективным и наиболее активно развивающимся направлением в полимерном материаловедении является создание смесей полимеров – один из простых и весьма эффективных способов модификации резин на их основе. Использование таких смесей дает возможность получать целую гамму полимерных материалов, значения характеристик которых являются проме-

жуточными между значениями для исходных компонентов [1], а также расширять области их применения. Примером таких смешивающихся систем являются композиционные материалы, способные не только сохранять наиболее полезные характеристики смесеобразующих полимеров, но и приобретать полезную комбинацию свойств, которая не наблюдается у индивидуальных продуктов [2]. Расширять ассортимент

подобных материалов экономически эффективнее путем смешения известных компонентов, нежели посредством синтеза новых [3]. При этом такое изменение свойств связано с особенностями структуры смесей полимеров. Поэтому поиск новых подходов к созданию рецептур резин с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств на основе смесей каучуков, новых приемов управления структурой и свойствами совмещенных систем каучуков является весьма перспективной, актуальной и своевременной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Эта тема особенно актуальна в связи с постоянным ужесточением требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам резинотехнических изделий, разнообразностью которых являются резинокордные оболочки (РКО), а именно – увеличение срока службы (до 10–15 лет) в экстремальных условиях воздействия высоких температур (до 150°C) и агрессивных сред (топливо, масло, сернистая нефть и т. д.).

Адаптация к новым требованиям – сложная техническая задача. Перспективным направлением для ее решения является применение в резинах покровного и герметизирующего слоев РКО смесей тепло-агрессивостойких каучуков специального назначения. Наиболее полно заявленным требованиям удовлетворяют гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК), которые (благодаря наличию насыщенных углеводородных звеньев в основной цепи и нитрильных групп – в боковой) получили уникальный комплекс ценных свойств, присущих топливо-, масло-, теплостойким каучукам [4], нашли широкое применение в авиа-, судо-, машиностроении, а также в других отраслях промышленности.

В последние годы за рубежом широкую популярность приобрели ГБНК фирмы Lanxess (Германия), выпускаемые по новой технологии (Advanced Technology – АТ), которая дает возможность производить полимеры с низкой вязкостью, высоким содержанием акрилонитрила и малой степенью ненасыщенности, – это каучуки нового поколения марок Therban АТ 5065 VP и Therban АТ 5005 VP с максимальной долей акрилонитрила (до 50%), с низким (до 6%) и чрезвычайно низким (до 1%) содержанием остаточных двойных связей, а также с невысокой вязкостью (54–65 ед. по Муни) [5]. Ранее в работах [6, 7] исследовано влияние структуры макромолекул ГБНК на свойства РКО, предназначенных для работы в углеводородных средах при повышенных температурах. Показано, что использование смесей ГБНК марок Therban АТ 5065 VP и Therban АТ 5005 VP, взятых в различных соотношениях, расширяет температурный диапазон эксплуатации РКО до 150°C, при этом увеличение доли высоконасыщенного каучука марки Therban АТ 5005 VP снижает ненасыщенность системы.

Данная работа посвящена исследованию эластомерных композиций на основе ГБНК с различ-

ной степенью ненасыщенности и их смесей с помощью методов термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). В настоящее время методы ДСК и ДМА являются эффективными методами исследования структуры и свойств резин на микроуровне и могут использоваться в качестве экспресс-контроля. С их помощью в ходе одного эксперимента быстро и без затрат на пробоподготовку можно определить такие количественные характеристики резин, как динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь при различных температурах и частотах, а также получить информацию о фазовых переходах и термодинамических свойствах материала. Совместное использование ДСК и ДМА позволяет применять эти методы при решении многих задач, что делает результаты исследований весьма информативными.

Большинство бинарных смесей полимеров являются термодинамически несовместимыми и образуют системы, состоящие из фаз отдельных компонентов и межфазного слоя [8]. Эксплуатация изделий на основе данных соединений в условиях повышенных температур и агрессивных сред может оказывать влияние на структуру, а значит, и на свойства материала. Изучение совместимости полимерных фаз с помощью оптической микроскопии требует длительной подготовки образцов и специального оборудования [9]. Применение ДСК и ДМА в качестве методов экспресс-анализа эластомерных композиций и прогнозирования изменения механических свойств резин в заданных условиях эксплуатации позволит отказаться от трудоемких и длительных испытаний при различных температурах и тем самым повысить производительность и эффективность исследований.

Цель данной работы – изучение структуры и свойств эластомерных композиций на основе ГБНК и их смесей с помощью ДСК и ДМА, используемых в качестве методов экспресс-анализа.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали резины на основе ГБНК марок Therban АТ 5065 VP и Therban АТ 5005 VP, взятых в различных соотношениях (в скобках – условный номер образца): 80:20 (1), 70:30 (2), 60:40 (3), 50:50 (4), 0:100 (5), 100:0 (6). Характеристики ГБНК марки Therban [10] приведены в табл. 1.

Резиновые смеси изготавливали в лабораторном резиносмесителе РС 4,5/20-140 по общепринятой технологии [11]: на первой стадии вводили каучуки, наполнители, пластификаторы и антиоксиданты; на второй – ускорители и вулканизирующие агенты. Смесеобразующие каучуки загружали в резиносмеситель одновременно и обрабатывали в течение 2 мин. Композиции в любых соотношениях хорошо перерабатывались на оборудовании, полученные вулканизаты имели гладкую

Таблица 1

Характеристики гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков марки Therban (Германия)

Каучук	Содержание акрилонитрила, %	Вязкость по Муни, ед., при 100°C	Содержание остаточных двойных связей, %
Therban AT 5065 VP (частично гидрированный)	49	54	6,0
Therban AT 5005 VP (полностью гидрированный)	49	65	0,9

однородную поверхностную структуру. Вулканизацию образцов осуществляли в гидравлическом прессе ПКМВ-160 при температуре 160°C в оптимальном режиме, определенном на виброреометре MDR 2000 фирмы Alpha Technologies (США).

Исследование термических свойств ГБНК-композиций проводили с помощью методов ДСК и ДМА. ДСК-измерения образцов массой от 12 до 17 мг осуществляли на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch (Германия) по температурной программе «охлаждение–нагрев». Охлаждение образцов выполняли со скоростью 40 К/мин, нагрев – со скоростью 10 К/мин в атмосфере азота. Использовали алюминиевые тигли с перфорированной крышкой. ДМА-измерения образцов длиной 12 мм, шириной 4 мм и толщиной 2 мм осуществляли на приборе DMA 242 E фирмы Netzsch в интервале температур от -30 до +150°C при скорости нагрева 2 К/мин и частоте колебаний 1 Гц в режиме деформации «растяжение».

Результаты и обсуждение

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Общеизвестно, что термическое воздействие на резины инициирует в них внутренние превращения и используется для контроля изменений в молекулярной структуре. По кривым ДСК (термограммам) регистрировали температуру стеклования, характеризующую переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Смеси полимеров идентифицировали наличием на термограммах тепловых эффектов, вызванных изменениями, происходящими в полимерных компонентах смеси в результате нагрева. Термическое воздействие на образцы сопровождалось изменением теплоемкости и фиксировалось на кривых ДСК в виде перегиба. Точку на кривой,

соответствующую середине линии перегиба, принимали за температуру стеклования (табл. 2) [12].

Из данных табл. 2 видно, что резины на основе смесей ГБНК марок Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP, взятые в различных соотношениях (образцы 1–4), и резины на основе ГБНК Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP (образцы 5 и 6) демонстрируют одинаковые тепловые эффекты, что свидетельствует о совместности смесеобразующих каучуков в ГБНК-композициях и согласуется с научными литературными данными: как правило, чем ближе составы каучуков по химической природе, тем эффективнее их взаимодействие на границе раздела фаз [13].

Эти же тепловые эффекты определяют температуру стеклования исследуемых образцов. Как видно из данных табл. 2, отличия в значениях температуры стеклования у смесевых резин незначительны: увеличение в смесях доли ГБНК марки Therban AT 5005 VP с 20 до 50 мас. ч. несколько сдвигает переход стеклования в низкотемпературную область – от -14,4°C (соотношение 80:20), -14,6°C (70:30), -14,9°C (60:40) до -15,1°C (50:50).

Таким образом, использование ДСК в качестве экспресс-метода оценки термодинамической совместности фаз в бинарных смесях полимеров и определения температуры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое является актуальным, простым и доступным.

Метод динамического механического анализа

Более чувствительным по сравнению с ДСК (особенно при исследовании процессов релаксации) является метод ДМА, который позволяет изучать релаксационные и механические свойства

Таблица 2

Температура стеклования эластомерных композиций на основе ГБНК Therban

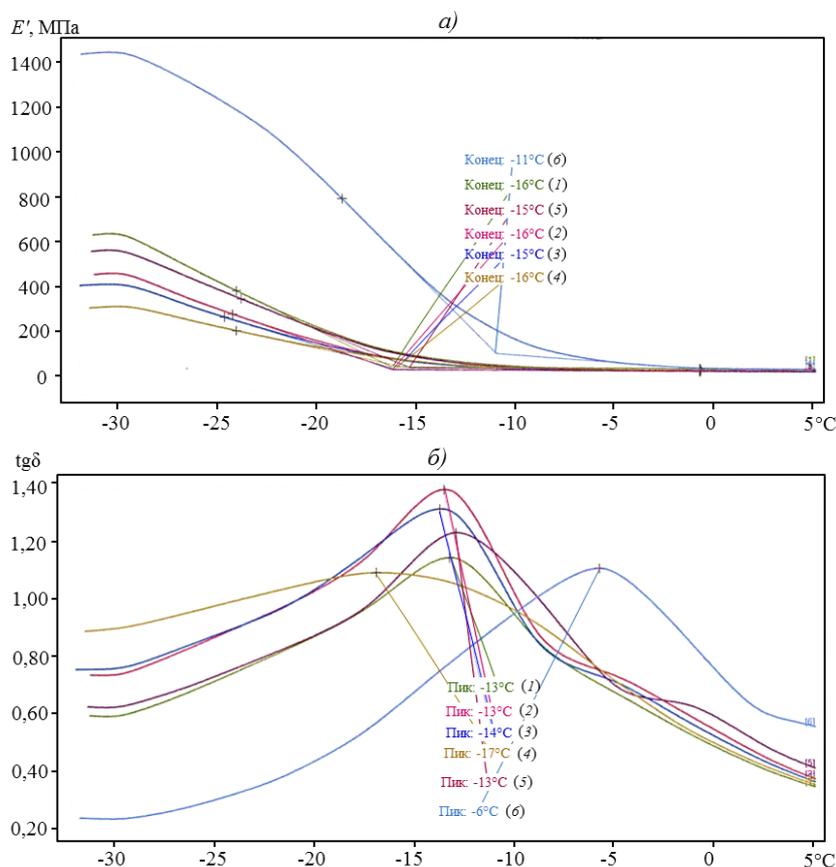
Условный номер образца	Соотношение каучуков	Температура стеклования, °C
1	80:20	-14,4
2	70:30	-14,6
3	60:40	-14,9
4	50:50	-15,1
5	0:100	-18,6
6	100:0	-16,4

материалов как функцию, зависящую от температуры, времени и/или частоты при синусоидальной осциллирующей нагрузке. Применительно к данной работе метод использован для описания релаксационных свойств (например, переход при температуре стеклования) и количественного определения механических свойств – динамического модуля упругости (E') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) ГБНК-композиций. Эти показатели коррелируют со многими свойствами резиновых смесей: эластичностью, теплообразованием, степенью диспергирования, вязкостью и т. д. [14].

По методу ДМА температуру стеклования описывают как начало спада на кривой модуля упругости или максимума пика значений тангенса угла механических потерь [9]. Кривые зависимости E' и $\text{tg}\delta$ от температуры при стандартной частоте измерения 1 Гц в температурном диапазоне от -30 до $+5^\circ\text{C}$ представлены на рисунке. Видно, что на кривых динамического модуля упругости наблюдается один переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что указывает на совместимость смесиобразующих каучуков в ГБНК-композициях и подтверждает результаты, полученные по методу ДСК. Анализ кривых тангенса угла механических потерь пока-

зывает, что пик, характеризующий температуру стеклования, 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 рабочего диапазона ГБНК-композиций. Можно предположить, что совмещение частично гидрированного каучука Therban AT 5065 VP с полностью гидрированным каучуком Therban AT 5005 VP снижает значение температуры стеклования, определяемое по максимуму $\text{tg}\delta$, по мере увеличения в смесях доли каучука Therban AT 5005 VP – от -6 (образец 6) до -17°C (образец 4). При этом расширение температурной области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое можно интерпретировать как следствие структурной неоднородности образующихся трехмерных сеток.

При исследовании механических свойств кривые на рисунке демонстрируют различия в термомеханическом поведении образцов. Так, в области стеклообразного состояния образец 6 (соотношение 100:0) имеет самый высокий (1445 МПа) динамический модуль упругости, а образец 4 (соотношение 50:50) – самый низкий (311 МПа). В области высокоэластического состояния, как и ожидалось, с повышением температуры модуль упругости образцов монотонно снижается (рисунок, а).



Изменение модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) эластомерных ГБНК-композиций в диапазоне температур от -30 до $+5^\circ\text{C}$ и частоте 1 Гц при соотношении каучуков марок Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP: 80:20 (1); 70:30 (2); 60:40 (3); 50:50 (4); 0:100 (5); 100:0 (6)

Таблица 3

Значения характеристических показателей механических свойств образцов в режиме деформации «растяжение»

Температура испытания, °С	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4		Образец 5		Образец 6	
	при соотношении ГБНК марок Therban AT 5065 VP/Therban AT 5005 VP											
	80:20		70:30		60:40		50:50		0:100		100:0	
	E' , МПа	tgδ	E' , МПа	tgδ	E' , МПа	tgδ	E' , МПа	tgδ	E' , МПа	tgδ	E' , МПа	tgδ
-30	636	0,59	459	0,74	409,6	0,76	311	0,90	562	0,63	1445	0,24
-20	217	0,87	154	1,02	143,6	1,03	126	1,06	208	0,87	903	0,43
-10	36,7	0,94	22,7	1,02	23,5	0,97	30,7	0,96	31,4	1,09	156	0,94
0	21,8	0,48	11,7	0,54	12,7	0,52	14,1	0,49	14,4	0,58	25,7	0,75
10	17,5	0,26	8,8	0,26	9,8	0,26	10,9	0,26	10,1	0,31	18,0	0,38
50	9,3	0,24	5,4	0,21	5,7	0,23	5,9	0,26	4,8	0,28	9,2	0,25
100	5,5	0,26	3,0	0,23	2,9	0,27	2,9	0,30	2,6	0,26	5,5	0,31
120	4,3	0,25	2,4	0,22	2,6	0,26	2,2	0,30	2,2	0,24	4,5	0,30
150	3,8	0,25	2,4	0,21	2,1	0,23	1,6	0,27	2,0	0,18	4,0	0,26

В диапазоне температур от -30 до +150°С наилучшие механические свойства в режиме деформации «растяжение» показывают образцы 1 (80:20) и 6 (100:0) – для них характерны наибольшие значения динамического модуля упругости при всех температурах (табл. 3). Наименьшие значения тангенса угла механических потерь в области стеклообразного состояния имеют образцы 4 и 6, что характеризует их как резины с относительно высокой эластической составляющей и низкой вязкой долей деформации. Отметим, что эти образцы в меньшей степени способны к рассеиванию энергии, переданной им в результате внешнего воздействия. В области высокоэластического состояния tgδ образцов монотонно снижается (рисунок, б), при повышении температуры до 150°С значения показателя практически не меняются (табл. 3).

Сопоставив результаты испытаний смесевых резин по методу ДМА и по данным работ [6, 7], можно заключить, что величина динамического модуля упругости, также как и условное напряжение при 100 и 300%-ном удлинении, падают с повышением доли высоконасыщенного каучука марки Therban AT 5005 VP с 20 до 50 мас. ч. вследствие снижения ненасыщенности системы, уменьшающей реакционную способность полимерной цепи. Процесс сопровождается снижением степени сшивания и образованием менее густой вулканизационной сетки. Об этом свидетельствует уменьшение услов-

ной прочности при растяжении на фоне увеличения относительного удлинения при разрыве. Полученные результаты согласуются с научными литературными данными [15, 16].

Заключения

На основании проведенных исследований можно заключить, что совместное использование методов дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа в качестве методов экспресс-анализа ГБНК-композиций позволяет:

- оценить совместимость бинарных смесей полимеров, температуру релаксационного перехода и степень сшивания;
- прогнозировать изменение механических свойств резин в условиях динамических нагрузок;
- осуществить выбор наиболее оптимального соотношения смесеобразующих каучуков в заданных условиях эксплуатации;
- отказаться от трудоемких и длительных стандартных испытаний резин по определению физико-механических свойств при различных температурах.

Таким образом, с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа можно получить оперативные данные о структуре и свойствах эластомерных композиций на основе ГБНК и их смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1981. 376 с.
2. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
3. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.

4. Лысова Г.А., Донцов А.А. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства. Рецептуростроение. Применение: тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. Сер.: Производство резинотехнических и асбестотехнических изделий. №6. 56 с.
5. Высокотехнологичная резина для «зеленых» моторов [Электронный ресурс]. URL: <http://press.unipeck.ru/eng/26655> (дата обращения: 04.02.2019).
6. Khorova E.A., Razdyakonova G.I., Khodakova S.Ya. Effect of the structure of hydrogenated butadiene-nitrile rubber on the resistance to aggressive media and high temperatures // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 152. P. 556–562.
7. 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.
8. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. Полимерные смеси. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. Т. 2: Функциональные свойства. 606 с.
9. Schawe J. Curve interpretation. Part 6: Variation of DMA measurement conditions [Электронный ресурс]. URL: http://mt.com/ru/ru/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_UC431.html (дата обращения: 04.02.2019).
10. Therban®ARLANXEO–LANXESS. URL: <http://therban.com/technicalinformation> (дата обращения: 04.02.2019).
11. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий: учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 434 с.
12. Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В. и др. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1. Теория. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. 112 с.
13. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
14. Адов М.В. Разработка технологии получения резиновых смесей для изготовления автодеталей с использованием техногенных отходов производства РТИ: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2011. 20 с.
15. Bender H., Campomizzi E. Increase of heat resistance of compositions based on hydrogenated nitrile rubber // *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2001. Jg. 54. No. 1–2. P. 14–21.
16. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. СПб: НОТ, 2010. 617 с.