

УДК 544.122.4

ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ ЗВЕНЬЕВ НА СВОЙСТВА ГИДРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

^{1,2}Хорова Е.А., ^{2,3}Раздьяконова Г.И., ¹Ходакова С.Я., ²Румянцев П.А.

¹ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», Омск, e-mail: khorova.59@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», Омск;

³ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

Представлены результаты исследования структуры гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (ГБНК) с содержанием акрилонитрила от 34% до 49% и степенью ненасыщенности от 0,9% до 6% и их смесей методом молекулярного моделирования с использованием прикладного программного обеспечения в диапазоне температур от 0 до 423 К. За обобщенный параметр структуры макромолекул ГБНК принята стерическая энергия E_{se} конформации. Выявлена прямолинейная обратная зависимость E_{se} от степени их насыщенности: чем меньше содержание остаточных двойных связей (ОДС), тем больше значение E_{se} . Установлено, что смесь каучуков Therban AT 5065 VP и Therban AT 5005 VP в соотношении 60:40 сохраняет свои эластические свойства при более низкой температуре стеклования (минус 15,4 °С). Выявлены закономерности изменения функциональных свойств резин на основе ГБНК от величины E_{se} : чем выше E_{se} , тем меньше скорость проникания воздуха и углеводородных сред в резину. Сочетание методов молекулярного моделирования структуры ГБНК и экспериментальных методов испытания резин на его основе привело к научному обоснованию получения резин с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, структура, свойства, моделирование, энергия конформации, температура стеклования

THE INFLUENCE OF LINKS STEREOISOMERISM ON PROPERTIES OF HYDROGENATED BUTADIENE-NITRILE RUBBERS

^{1,2}Khorova E.A., ^{2,3}Razdyakonova G.I., ¹Khodakova S.Ya., ²Rumyantsev P.A.

¹FRPC «Progress», Omsk, e-mail: khorova.59@mail.ru;

²Omsk State Technical University, Omsk;

³Institute of hydrocarbons processing Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Omsk

It is presented the results of researching the structure of hydrogenated nitrile butadiene rubbers (HNBR) with acrylonitrile proportion from 34% to 49% and the degree of nonsaturation from 0,9% to 6% and their mixtures by molecular simulation using application software at the temperature ranged from 0 to 423K. So for a generalized parameter of macromolecules HNBR structure is adopted steric energy E_{se} of conformation. It is revealed the straight reverse dependence of E_{se} to the degree of their saturation: the less content of residual double bonds (RDB), the greater is the value of E_{se} . It is stated that the mixture of rubbers Therban AT 5065 VP and Therban AT 5005 VP in 60:40 ratio conserves its elastic properties at lower temperature of vitrification (minus 15,4 °C). It is revealed the change regularities of the functional properties of rubbers based on HBNR depending on the value of E_{se} : the greater is E_{se} , the less is speed of air penetration and hydrocarbon environments into rubber. The combination of molecular modeling structure of HNBR methods and experimental methods of testing the rubbers on its base have led to the scientific validity of receiving rubbers with improved properties.

Keywords: hydrogenated butadiene-nitrile rubber, structure, properties, modeling, conformation energy, glass transition temperature

Структура любого полимера представляется довольно сложной, и для ее оценки недостаточно знаний химического строения макромолекул. Для изучения структуры полимеров используются методы, основанные на измерении зависимости какого-либо показателя физических свойств от его строения [1], в частности необходимо определить такие характеристики, как молекулярная масса (ММ), конфигурация и конформация макромолекул [2].

Согласно представлениям стереохимии [3] макромолекулы полимеров под действием теплового движения или внешних сил могут принимать различные

геометрические формы (конформации), переходящие друг в друга без разрыва химических связей [4]. Способность полимерной цепи фигурировать во множестве различных конформаций при неизменной конфигурации макромолекул связана с внутренним вращением звеньев вокруг одинарных углерод-углеродных связей, изгибом связей и т.д. Данные о конформациях являются основой для исследования взаимосвязи пространственного строения и физических и химических свойств полимеров с концентрацией внимания на «внутренней жизни» макромолекул в отсутствие химических реакций [5].

Стереохимический подход применим и к синтетическим каучукам, в частности к гидрированным бутадиен-нитрильным (ГБНК). Именно конформационные различия насыщенных и частично насыщенных ГБНК с различным содержанием полярных групп определяют в конечном итоге различия в физико-химических свойствах, дают возможность их направленного регулирования и прогнозирования для получения резин, предназначенных для эксплуатации в углеводородных средах и на воздухе при температурах до 150 °С.

Возможность оценить поведение ГБНК на основании анализа их пространственного строения предоставляет метод молекулярного моделирования конформаций, реализованный с использованием прикладного программного обеспечения Cambridgesoft Chem3D Ultra 14 [6]. В его основе лежат наглядные представления о геометрических характеристиках и энергии макромолекулы. Каждой конформации макромолекулы соответствует определенная стерическая энергия E_{sc} (steric energy) – полная внутренняя ее энергия, включающая составляющие энергий растяжения, изгиба, кручения и несвязанных взаимодействий (электростатического, дисперсионного, притяжения и отталкивания) и т.д. [7]. Для расчета углеводородных связей адаптированы методы [8, 9].

Для того чтобы произвести расчет какой-либо конформации макромолекулы, необходимо ее построить на экране монитора. По умолчанию базовым элементом установлен углерод [10]. Программа автоматически добавляет к скелету молекулы нужное количество атомов водорода, выделяет наиболее выгодную конформацию макромолекул и с помощью имеющихся инструментов вычисляет ее полную энергию. Сопоставляя результаты вычислений с опытными данными, можно определить закономерности проявлений свойств реальных макромолекул. Таким образом, компьютерное моделирование выступает в качестве связующего между теорией и физическим экспериментом [11]. Так, E_{sc} ГБНК, определенная методом молекулярного моделирования, является обобщающим параметром для характеристики его структуры. В этой связи актуальным является исследование влияния стереоизомерии звеньев на свойства ГБНК.

Учитывая, что конформации макромолекул полимеров могут изменяться в зависимости от внешних факторов, в частности от температуры [2], моделирование

структуры макромолекул ГБНК проводили в диапазоне от 0 до 423 К – максимально заданной температуре эксплуатации резин на их основе. Поскольку с увеличением ММ возрастает число возможных конформаций, которые может принимать макромолекула, а от ее величины напрямую зависит уровень стерической энергии конформации (E_{sc}), в компьютерной расчетной программе ММ мономерных звеньев ГБНК задавалась в пределах 10 000.

Цель данного исследования – установить взаимосвязь между структурой и свойствами на основании изучения конформационных превращений макромолекул ГБНК и их смесей при температурах до 423 К, а также экспериментально проверить влияние структуры на процесс стеклования, при котором каучук не способен изменять свою конформацию. Исследование зависимости температуры стеклования (T_g) от структуры предоставляет дополнительные сведения о природе стеклования в ГБНК, стойких к прониканию нефтепродуктов и воздуха при повышенных температурах.

В качестве объектов исследования использовали:

- ГБНК Therban с разным содержанием акрилонитрила (АН) и остаточных двойных связей (ОДС) и ГБНК БНК-В-4030 (табл. 1);
- смеси ГБНК Therban АТ 5065 VP и Therban АТ 5005 VP с максимальным содержанием АН (49%), с низким (6,0%) и чрезвычайно низким (0,9%) значением ОДС в соотношениях 80:20, 70:30, 60:40 и 50:50 соответственно.

Таблица 1
Характеристика исследуемых ГБНК

Каучук (марка)	Содержание АН, %	Содержание ОДС, %
Therban C3446	34	4,0
Therban АТ 5065 VP	49	6,0
Therban АТ 5005 VP	49	0,9
БНК-В-4030	38	3,0

Выбор данных каучуков экспериментально обоснован: присоединение макромолекул полностью насыщенного Therban АТ 5005 VP к частично насыщенному Therban АТ 5065 VP в различных соотношениях изменит конформации молекулярных цепей, позволит из набора конформационных форм выявить наиболее предпочтительную и вычислить значения E_{sc} и T_g для получения резин с улучшенными свойствами.

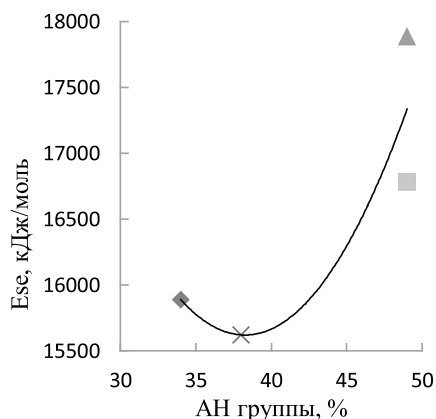


Рис. 1. Зависимость E_{sc} от содержания АН при 423 К

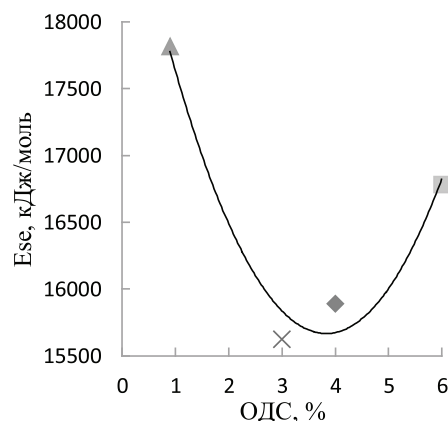


Рис. 2. Зависимость E_{sc} от содержания ОДС при 423 К

На первом этапе моделирования рассчитана энергия конформации ГБНК, отличающихся содержанием АН и ОДС (табл. 1), при температуре 423 К. Такой подход к энергии позволит понять ее чрезвычайную чувствительность как к структуре самой макромолекулы каучука, так и к ее окружению (температура, фазовое состояние и т.д.). Результаты расчетов E_{sc} проиллюстрированы энергетическими кривыми на рис. 1 и 2. Можно предположить, что увеличение доли акрилонитрила в ряду Therban С3446, БНК-В-4030, Therban АТ 5065 VP и Therban АТ 5005 VP способствует усилению межмолекулярного взаимодействия, которое затрудняет возможные конформационные превращения звеньев, повышая E_{sc} (рис. 1). Зависимость E_{sc} от содержания ОДС выражена ниспадающей кривой с минимумом, соответствующим 3,0% (рис. 2).

Резкое снижение E_{sc} обусловлено увеличением скорости свободного вращения звеньев в макромолекулах Therban С3446 и БНК-В-4030, содержащих в основной цепи наряду с одинарными двойные С=С связи [12] (ОДС = 3,0 и 4,0% против 0,9% у Therban АТ 5005 VP). Известно, что атомы углерода, расположенные по соседству с двойной связью, легче вращаются вокруг собственной оси, снижая потенциальный барьер вращения [5] и, как следствие, энергию конформации. Восхождение правой ветви кривой для Therban АТ 5065 VP можно объяснить преобладающим влиянием на E_{sc} полярных групп (АН = 49%) над ОДС.

Для детального изучения структуры ГБНК методом молекулярного моделирования рассчитана E_{sc} смесей Therban АТ 5065 VP и Therban АТ 5005 VP в зависимости от

соотношения звеньев в макромолекулах. Результаты расчетов E_{sc} в диапазоне температур от 0 до 423 К представлены в табл. 2. В таблицу включена T_g ГБНК, определенная экспериментальным путем с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSK 204F1 Phoenix фирмы NETZSCH.

Из табл. 2 видно, что величина E_{sc} исходных каучуков и их смесей монотонно возрастает с повышением температуры в результате увеличения интенсивности теплового движения звеньев, повышающего подвижность макромолекул. По мере присоединения к частично насыщенному Therban АТ 5065 VP макромолекул полностью насыщенного Therban АТ 5005 VP происходит конформационная перестройка цепи. Можно констатировать, что в процессе моделирования структуры смесей каучуков выявлена прямолинейная обратная зависимость E_{sc} от степени насыщенности: чем меньше ОДС, тем больше значение E_{sc} (рис. 3).

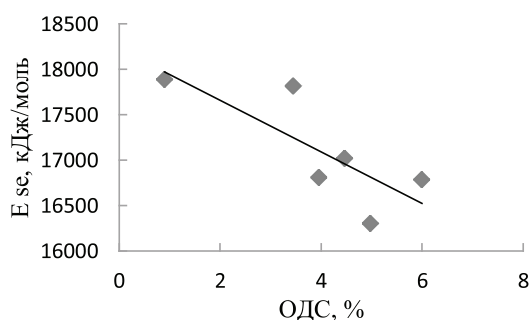


Рис. 3. Зависимость E_{sc} от ОДС Therban АТ 5065 VP, Therban АТ 5005 VP и их смесей

Таблица 2

 E_{se} и Tg Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их смесей

Температура, К	Therban AT5065VP ОДС = 6,0	Therban AT5005VP ОДС = 0,9	Соотношение Therban AT5065VP:Therban AT5005VP			
			80:20 ОДС = 4,98	70:30 ОДС = 4,47	60:40 ОДС = 3,96	50:50 ОДС = 3,45
E_{se} , кДж/моль						
0	2972	3207	2905	3015	3113	3139
353	13848	15638	15176	14467	14155	15322
398	15725	16609	15964	16657	16225	16400
423	16784	17885	16298	17020	16804	17816
Tg, °C	-16,6	-17,8	-14,9	-15,1	-15,4	-15,2

Для исследования влияния структуры ГБНК на процесс стеклования, при котором каучук теряет способность к конформационным превращениям, определена Tg Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их смесей. В исходных каучуках зафиксирована самая низкая Tg: минус 16,6 °C и минус 17,8 °C соответственно. В смесях каучуков добавление Therban AT 5005 VP к Therban AT 5065 VP сдвигает стеклование в более низкотемпературную область, при этом смесь каучуков в соотношении 60:40 сохраняет эластические свойства при более низкой температуре (минус 15,4 °C).

Изучение взаимосвязи между структурой ГБНК и его функциональными свойствами – стойкостью к термическому старению на воздухе и прониканию углеводородных сред – на основе анализа их пространственного строения представляет определенный интерес с практической точки зрения. Оно нацелено на возможность предсказания наиболее оптимальных комбинаций ГБНК либо марки ГБНК еще на стадии создания базового рецепта резиновой смеси. Рассчитав методом молекулярного моделирования значение E_{se} , можно построить зависимость «свойство – E_{se} », сопоставить данные о том, какой структуре каучука или смеси каучуков соответствует наилучший комплекс свойств вулканизатов.

Для проведения эксперимента изготавливали резиновые смеси на основе Therban AT 5065 VP, Therban AT 5005 VP и их смесей, взятых в соотношениях 80:20, 70:30, 60:40, 50:50. Использовали двухстадийный режим смешения в лабораторном резиносмесителе типа РС 4,5/20-140 с объемом смесительной камеры 2,5 дм³. Вулканизацию образцов резиновых смесей осуществляли в лабораторном гидравлическом прессе ПКМВ-160 при температуре 160 °C. Изменение стойкости резин к воздействию жидких агрессивных сред и к термическому старению на воздухе определяли по стандартным методикам.

Исследовали сохранение эластичности резин по величине относительного удлинения (ϵ_p) – наиболее характерного показателя старения – при ускоренном старении на воздухе и в масле при температуре 150 °C в течение 35 суток [13]. Изучали зависимость относительного удлинения резин от количества остаточных двойных связей в исходных каучуках и их смесях. Ход кривых, характеризующих динамику изменения ϵ_p от ОДС (табл. 2), представлен на рис. 4, 5.

Установлено, что с ростом ОДС и времени экспозиции на воздухе и в масле ϵ_p монотонно снижается. Самыми устойчивыми в обоих случаях являются вулканизаты на основе Therban AT 5005 VP (ОДС = 0,9%), менее устойчивы вулканизаты на основе Therban AT 5065 VP (ОДС = 6,0%). Изменение ϵ_p резин при использовании смесей каучуков происходит менее интенсивно, ОДС смесей занимает на кривых промежуточное положение, т.е. потеря эластичности у смесевых резин происходит позднее. Сопоставив данные рис. 4 и 5 с рис. 3, можно заключить: чем меньше ОДС, тем больше E_{se} и ϵ_p , т.е. выше эластические свойства резин в процессе длительной эксплуатации.

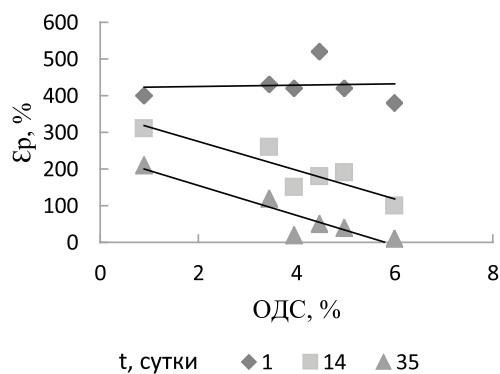


Рис. 4. Зависимость ϵ_p от ОДС при старении на воздухе при 423 К

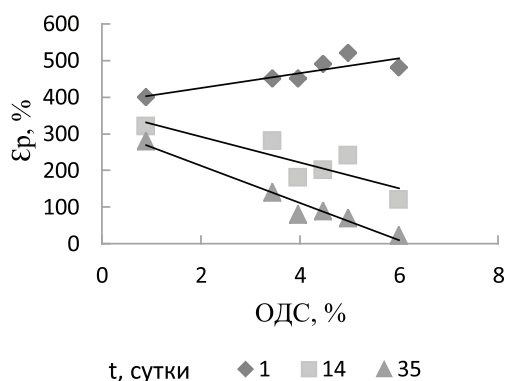


Рис. 5. Зависимость ϵ_p от ОДС при старении в масле при 423 К

На основании вышеизложенного можно сделать следующий вывод: конформационная перестройка макромолекул ГБНК путем присоединения к частично насыщенному Therban AT 5065 VP макромолекул полностью насыщенного Therban AT 5005 VP создает предпосылки для получения резин с улучшенным комплексом свойств. Следствием этих процессов можно считать препятствие прониканию молекул газа (воздуха) и углеводородных сред (масла) в резину, что позволит увеличить эластичность резин в заданных условиях эксплуатации. Обобщив результаты исследований, можно заключить, что по значению E_{se} возможно прогнозировать барьерные свойства резин на основе ГБНК: чем выше будет значение

E_{se} , тем ожидается меньшая скорость проникания воздуха и углеводородных сред в резину.

Список литературы

1. Баргенов Г.М. Курс физики полимеров / Г.М. Баргенов, Ю.В. Зеленов; под ред. проф. С.Я. Френкеля. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
2. Сутягин В.М. Химия и физика полимеров / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск: ТПУ, 2003. – 208 с.
3. Бакстон Шейл Р. Введение в стереохимию органических соединений / Шейл Р. Бакстон, Стэнли М. Робертс. – М.: Мир, 2005. – 312 с.
4. Дядченко В.П. Введение в стереохимию / В.П. Дядченко. – М.: МГУ, 1994. – С. 74.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
6. Сайт разработчика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cambridgesoft.com/software/chembiooffice> (дата обращения 10.02.17).
7. Дмитриев Д.И. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости / Д.И. Дмитриев, А.К. Головки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 10. – С. 177–187.
8. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39, № 8. – P. 5566–5568.
9. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 112, № 14. – P. 6472–6486.
10. Шилов М.А. Компьютерное моделирование молекулярных систем методом молекулярной динамики / М.А. Шилов, В.В. Веселов. – Иваново: ИГТА, 2010. – 168 с.
11. Глухова О.Е. Теоретические методы исследования наноструктур / О.Е. Глухова [и др.] // Вестник СамГУ. – 2012. – № 9. – С.111–114.
12. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1975. – 480 с.
13. 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.