

*Г.Н. ПЕТРОВА, Д.Н. ПЕРФИЛОВА,  
В.И. ГРЯЗНОВ, Э.Я. БЕЙДЕР*

## **ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ ДЛЯ ЗАМЕНЫ РЕЗИН**

В настоящее время происходит коренное изменение в технологии производства полимерных композиционных материалов (ПКМ): традиционные композиционные материалы и технологии их получения и переработки в изделия заменяются на прогрессивные. В частности, в последние годы интенсивно развивается производство и применение новых ПКМ, относящихся к классу термопластичных эластомеров – термоэластопластов (ТЭП).

Такие материалы сочетают деформационные свойства резин при эксплуатации со способностью к переработке в изделия по технологии, характерной для линейных термопластичных полимеров. Получение подобных материалов дает возможность сочетать два важных качества, присущих каждому из компонентов: сохранение эластичных (резиноподобных) свойств получаемого материала с переработкой его как термопластичного полимера.

Термоэластопласты состоят из чередующихся звеньев макромолекул жестких и гибких полимеров. В сополимерах звенья эластичных и термопластичных полимеров чередуются на уровне макромолекул соответствующих полимеров, а в полисмесьях – смешиваются друг с другом непосредственно эластомеры и термопласты.

Термоэластопласты применяются в тех же областях, где и традиционная резина: для изготовления уплотнений агрегатов пневмо-, гидро- и топливных систем, оболочек электрических кабелей, вибропоглощающих и других деталей. Однако по сравнению с традиционными резинами ТЭП имеют более низкую плотность (на 20–30%), обладают высокой озоно- и атмосферостойкостью, морозостойкостью, устойчивы к набуханию в агрессивных средах, могут компаундироваться с различными наполнителями без снижения основных механических характеристик, имеют широкую цветовую гамму.

Преимуществами технологий получения и переработки ТЭП по сравнению с резинами являются:

- исключение стадии вулканизации;
- переработка в изделия способами, характерными для термопластов – литьем под давлением, экструзией, вакуум- и пневмоформованием и т.д.;
- возможность многократной переработки без ухудшения свойств изделия;
- отсутствие отходов;
- регулирование свойств варьированием соотношения компонентов.

По составу основных компонентов термоэластопласты представляют собой сочетание каучука с термопластом. Основным методом создания данного класса материалов является метод реакционного смешения (динамическая вулканизация), основанный на принципе *in situ*, когда вулканизация эластомера происходит при его смешении с термопластичным полимером. Это позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы вулканизированного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице.

При реакционном смешении расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных систем. Метод реакционного смешения полимеров не только открывает новые возможности для использования уже имеющихся полимерных продуктов, но позволяет также создавать смеси, изготовление которых было экономически невыгодным. Кроме того, данный метод создания ТЭП является экологически чистым, непрерывным и безотходным по сравнению с традиционной технологией получения резин.

Поэтому в настоящее время разработка и создание термоэластопластов является одним из наиболее перспективных направлений современного полимерного материаловедения.

За рубежом в промышленном масштабе производят большой ассортимент каучуков и термопластов, различающихся структурой и молекулярными характеристиками, что позволяет производить ТЭП с широким спектром свойств. Необходимо отметить, что рецептура и технология изготовления ТЭП является ноу-хау фирм. Отсутствие в России такого ассортимента каучуков и термопластов, а также экспериментальной техники и промышленного оборудования явилось сдерживающим фактором разработки научных принципов и рецептурно-технологических параметров получения термоэластопластов и организации их промышленного производства.

В России и странах СНГ промышленное производство термоэластопластов технического назначения отсутствует. В настоящее время организованы производства по получению только двух типов ТЭП: дивинилстирольных (серийное) и полиуретановых (мелкосерийное). Однако необходимо отметить, что все перечисленные выше термоэластопласты являются сгорающими материалами и не отвечают требованиям АП-25 по пожаробезопасности.

В ВИАМ проводятся работы по созданию и сертификации термоэластопластов технического назначения с повышенными пожаробезопасными свойствами, которые могут быть рекомендованы для частичной замены резин. В настоящее время разработаны три марки самозатухающих композиций термоэластопластов и освоено их опытное производство.

#### ***Литьевой уплотнительный материал марки ВТЭП 1-Л с повышенной атмосферостойкостью***

Литьевой уплотнительный материал с повышенной атмосферостойкостью марки ВТЭП 1-Л представляет собой смесь термопласта на основе простого полиэфира и модифицирующих добавок. Разработанная композиция термоэластопласта предназначена для герметизации дверей и люков, к которым предъявляются повышенные требования по пожаробезопасности, износо- и атмосферостойкости, технологичности и окраске.

Композиция ВТЭП 1-Л имеет низкую плотность ( $1117 \text{ кг/м}^3$ ), высокое для термоэластопластов значение прочности при разрыве (20,4 МПа), относительное удлинение при разрыве, равное 645%.

Хорошая текучесть материала позволяет перерабатывать его высокопроизводительными методами литья под давлением и экструзией.

Сравнительные свойства литьевого уплотнительного материала ВТЭП 1-Л и его аналогов приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Сравнительные свойства литейного уплотнительного материала ВТЭП 1-Л и его аналогов

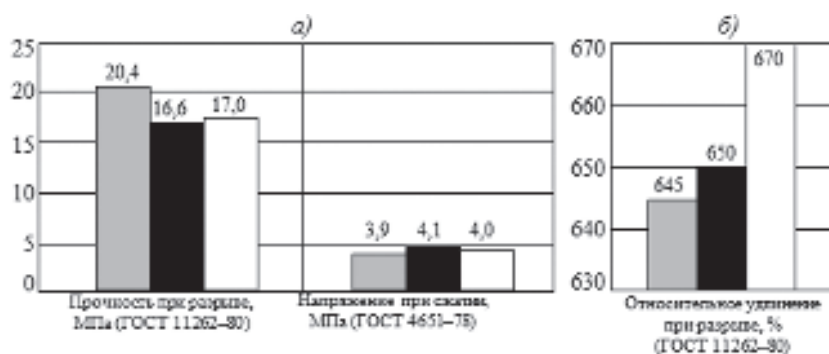
Свойства	Значения свойств материалов		
	ВТЭП 1-Л (ВИАМ)	Резина ИРП-1078 (Россия)	«Ритефлекс 425» (Германия)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1117	1370	1004
Прочность при разрыве, МПа	20,4	11,0	10,0
Относительное удлинение при разрыве, %	645	130–150	>550
Остаточная деформация при сжатии, %	15–30	30–60	–
Продолжительность остаточного горения, с	7–8	>15	>30
Горючесть (категория)	Само-затухающий	Медленно сгорающий	Сгорающий
Стойкость к горюче-смазочным материалам	Стоек		Не стоек
Продолжительность изготовления детали, мин	1–3	30–60	1–3
Интервал рабочих температур, °С	–60 ÷ +80	–40 ÷ +100	–60 ÷ +80
Документация на материал	ТУ 1-595-9-1041–2008	ТУ 38 005166–98	Импортный материал

Квотами преимущества разработанного материала перед материалом аналогичного назначения (резиной ИРП-1078) являются: пониженная плотность, повышенные значения прочности и относительного удлинения при разрыве, полное соответствие нормам АП-25 по горючести, а также меньшая продолжительность переработки в изделия и более низкая область отрицательных рабочих температур.

Зарубежным аналогом литейного уплотнительного материала с повышенной атмосферостойкостью марки ВТЭП 1-Л является термоэластопласт марки «Ритефлекс 425» фирмы «Ticona» (Германия).

По сравнению с зарубежным аналогом разработанный материал имеет более высокую прочность при разрыве (в 2 раза) и на 15% выше значение относительного удлинения при разрыве. Кроме того, ВТЭП 1-Л стоек к воздействию горюче-смазочных материалов.

Результаты расширенных испытаний литейного уплотнительного термоэластопласта показали, что материал обладает повышенной износо- и атмосферостойкостью, полностью отвечает требованиям АП-25 по горючести. Физико-механические свойства композиции в исходном состоянии и после воздействия различных факторов показаны на рис. 1.



**Рис. 1.** Влияние влаги и микологической среды на прочностные (а) и деформационные (б) свойства литьевого уплотнительного материала ВТЭП 1-Л:

■ – исходное состояние; ■ – при  $\varphi = 98\%$ ; □ – при  $\varphi = 98\%$  + микологическая среда

Установлено, что разработанный уплотнительный материал ВТЭП 1-Л стоек к воздействию влаги и грибов: прочностные свойства снижаются незначительно, а деформационные характеристики увеличиваются. Напряжение сжатия остается после испытаний практически без изменения. Разработанный ТЭП имеет небольшой балл грибостойкости: 1–2.

В отличие от резин разработанный материал может окрашиваться в любые цвета суперконцентрами пигментов на основе полипропилена.

#### **Термоэластопласт уплотнительный ударостойкий электроизоляционный марки ВТЭП 2-Л**

Термоэластопласт уплотнительный ударостойкий электроизоляционный марки ВТЭП 2-Л представляет собой материал, полученный динамической вулканизацией каучука, полипропилена, вулканизирующей системы и модифицирующих добавок.

Материал рекомендуется для изготовления способами литья под давлением и экструзией уплотнений, оболочек проводов и других изделий с повышенными пожаробезопасными и электроизоляционными свойствами.

Сравнительные свойства термоэластопласта марки ВТЭП 2-Л и его аналогов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные свойства термоэластопласта марки ВТЭП 2-Л и его аналогов

Свойства	Значения свойств материалов		
	ВТЭП 2-Л (ВИАМ)	Резина ИРП-1078 (Россия)	«Ритефлекс 425» (Германия)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1100	1370	1004
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup> (образцы без надреза)	Не разрушился	–	Не разрушился
Относительное удлинение при разрыве, %	385–395	130–150	>550
Остаточная деформация при сжатии, %	15–30	30–60	–

Продолжение табл. 2

Свойства	Значения свойств материалов		
	ВТЭП 2-Л (ВИАМ)	Резина ИРП-1078 (Россия)	«Ритефлекс 425» (Германия)
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	$>1,3 \cdot 10^{14}$	–	$3,0 \cdot 10^8$
Горючесть (категория)	Само-затухающий	Медленно сгорающий	Сгорающий
Продолжительность остаточного горения, с	3–4	$>15$	$>30$
Водопоглощение, %	0,05–1 сут 0,42–3 мес	–	0,6–1 сут
Продолжительность изготовления детали, мин	1–3	30–60	1–3
Способы переработки	Литье под давлением, экструзия	Вальцевание, формование	Литье под давлением
Интервал рабочих температур, °С	$-60 \div +100$	$-40 \div +100$	$-60 \div +80$
Документация на материал	ТУ1-595-9-1092–2009	ТУ 38 005166–98	Импортный материал

По сравнению с резиной ИРП-1078 разработанный материал имеет пониженную плотность (на 24,5%), повышенное относительное удлинение при разрыве (в 2,6–3 раза), пониженную продолжительность остаточного горения (более чем в 10 раз), меньшую продолжительность изготовления детали (в 20–30 раз), более низкую область отрицательных рабочих температур (на 20°С).

Термоэластопласт марки «Ритефлекс 425» (Германия) уступает ВТЭП 2-Л по водопоглощению, электроизоляционным свойствам, горючести и рабочей температуре.

Рабочие температуры материала ВТЭП 2-Л находятся в интервале от –60 до +100°С.

Разработанный термоэластопласт отвечает требованиям АП-25 по горючести, обладает повышенными электроизоляционными свойствами, стоек к гидролизу, воздействию микроорганизмов (грибов и плесени), авиационных топлив и масел, имеет высокую текучесть расплава.

На рис. 2 показано влияние влаги и микологической среды на прочностные и деформационные свойства ВТЭП 2-Л.

Разработанная композиция марки ВТЭП 2-Л относится к динамическим термоэластопластам (ДТЭП), которые являются перспективными материалами. Эти материалы представляют собой термоэластопласты, полученные способом динамической вулканизации. Указанный способ позволяет осуществить высокоскоростное смешение эластомера с термопластом с одновременной вулканизацией эластомерной фазы, при кото-

ром происходит наиболее тщательное перемешивание компонентов и исключается возможность «сшивки» компонентов на ранних стадиях. Способ позволяет получать материалы с регулируемым уровнем свойств.

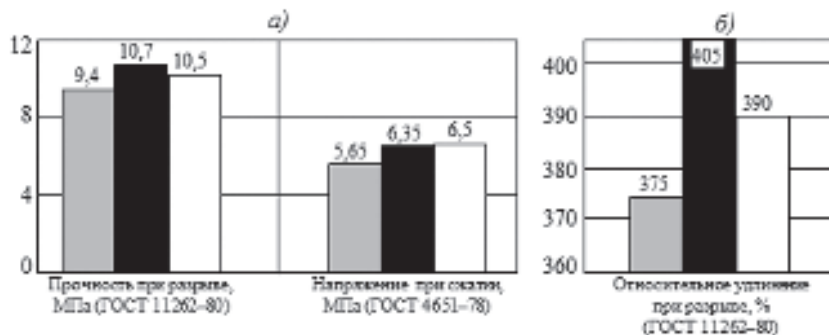


Рис. 2. Влияние влаги и микробиологической среды на прочностные (а) и деформационные (б) свойства термоэластопласта уплотнительного ударостойкого электроизоляционного материала марки ВТЭП 2-Л:

■ – исходное состояние; ■ – при  $\phi = 98\%$ ; □ – при  $\phi = 98\%$  + микробиологическая среда

### Фторсодержащий термоэластопласт марки ВТЭП 3-Л

Фторсодержащий термоэластопласт марки ВТЭП 3-Л представляет собой фторированный термопласт на основе простого полиэфира с модифицирующими добавками. Совмещение термопластичного полимера с фторкаучуком позволило не только повысить стойкость термопласта к топливам и маслам, но и значительно повысить его рабочую температуру. Разработанный материал может эксплуатироваться при температурах от  $-60$  до  $+120^\circ\text{C}$ .

Материал предназначен для изготовления уплотнителей, фиксаторов электропроводов, манжет и других деталей пневмо-, вакуум- и гидросистем, используемых в различных отраслях народного хозяйства.

Свойства материала и его аналогов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные свойства фторсодержащего термоэластопласта марки ВТЭП 3-Л и его аналогов

Свойства	Значения свойств материалов		
	ВТЭП 3-Л (ВИАМ)	Резиновая смесь В-14 (Россия)	«Ритефлекс 425» (Германия)
Твердость по Шору А, усл. ед.	86	72–79	75
Прочность при разрыве, МПа	25	11	10
Относительное удлинение при разрыве, %	610	–	>550
Остаточная деформация при сжатии, %	20	30–60	–
Горючесть (категория)	Самозатухающий	Медленно сгорающий	Сгорающий

Продолжение табл. 3

Свойства	Значения свойств материалов		
	ВТЭП 3-Л (ВИАМ)	Резиновая смесь В-14 (Россия)	«Ритефлекс 425» (Германия)
Продолжительность остаточного горения, с	2–4	>15	>30
Стойкость к горюче-смазочным материалам	Стоек		Не стоек
Продолжительность изготовления детали, мин	1–3	30–60	1–3
Способы переработки	Литье под давлением, экструзия	Вальцевание, формование	Литье под давлением
Интервал рабочих температур, °С	–60 ÷ +120	–45 ÷ +100	–60 ÷ +80
Документация на материал	ТУ1-595-9-1278–2011	ТУ 38 005166–98	Импортный материал

По сравнению с резиновой смесью В-14 разработанный материал ВТЭП 3-Л имеет более высокие прочностные свойства, пониженную горючесть, расширенный диапазон рабочих температур, а также более технологичен при переработке.

Зарубежный аналог термоэластопласт марки «Ритефлекс 425» (Германия) уступает термоэластопласту ВТЭП 3-Л по прочностным и деформационным характеристикам, горючести и стойкости к воздействию горюче-смазочных материалов. Максимальная температура его эксплуатации составляет 80°С, что на 40°С ниже, чем у разработанного ТЭП.

В настоящее время разработаны технологии изготовления материала и переработки его в изделия способами литья под давлением и экструзией.

Таким образом, приведенные свойства разработанных термопластичных эластомеров – композиций термоэластопластов марок ВТЭП 1-Л, ВТЭП 2-Л и ВТЭП 3-Л – показывают, что по многим показателям данные материалы не уступают резинам, а по некоторым даже превосходят их. Это позволяет успешно использовать их для изготовления уплотнений, манжет, оболочек проводов и других изделий, обладающих повышенными пожаробезопасными свойствами, высокой стойкостью к горюче-смазочным материалам, морозостойкостью и повышенной температурой эксплуатации.

Применение разработанных материалов обеспечивает решение задач утилизации отходов и улучшения экологической обстановки в цехах; повышение КИМ (коэффициент использования материала) в 1,5 раза, снижение трудоемкости изготовления деталей в 20–30 раз (1–3 мин вместо 30–60 мин). В ближайшее время планируются работы по созданию термоэластопластов с рабочей температурой 150–180°С.