

УДК 621.315.616.7

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55

*Е.В. Алифанов¹, А.М. Чайкун¹, М.А. Венедиктова¹, И.С. Наумов¹***ОСОБЕННОСТИ РЕЦЕПТУР РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ИЗДЕЛИЯХ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (обзор)**

Показаны приемы, позволяющие в максимальной степени использовать преимущества этиленпропиленовых каучуков для создания резин, обладающих высокой термо-, атмосферо- и морозостойкостью. Рассмотрен ассортимент выпускаемых отечественных и зарубежных каучуков, представлены рецептурные подходы к созданию резин на их основе. Представлен диапазон свойств выпускаемых резин, а также возможности их направленного регулирования. Показана возможность их применения в качестве полимерного модификатора в резинах на основе других каучуков. Сделан вывод о том, что этиленпропиленовые каучуки являются полимерной основой для создания резин специального назначения, работоспособных в широком интервале температур и климатических воздействий, и с учетом того, что они относятся к числу наименее дорогих каучуков специального назначения, расширение их использования представляется перспективным.

Ключевые слова: *резины, этиленпропиленовый каучук, термостойкость, озоностойкость.*

The ways to use the advantages of ethylene-propylene rubbers in maximal degree for creation of rubber compounds maintaining high thermal stability, resistance to atmospheric influences and frost resistance are described. The assortment of domestic and foreign produced rubbers are considered, recipe approaches to rubber development based thereon are presented. The properties range of the produced rubber compounds and possibilities of their directed adjustment are presented. Possibility of their application, as polymer modifier in rubber compounds on the basis of other rubbers is shown. The conclusion is drawn that ethylene-propylene rubbers can be polymeric basis for creation of rubber compounds for special purpose feasible in wide interval of temperatures and climatic influences. Considering that they are among the least expensive rubbers for special purpose, the expansion of their use is appearing to be prospective.

Keywords: *rubber, resistance to atmospheric influences, thermal stability, ethylene-propylene rubbers.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Увеличение долговечности конструкций и изделий специального назначения является одним из стратегических направлений ВИАМ в области развития материалов и технологий их переработки [1–4].

Сочетание воздействия природных факторов, таких как перепады температур, воздействие озона и кислорода воздуха, а также, например, таких факторов, как влияние высоких температур, является неотъемлемой частью эксплуатации резинотехнических изделий в авиационной промышленности [5–8]. Создание материалов, стойких к указанным воздействиям, является актуальным.

Выбор эластомера для будущего изделия – важнейший этап разработки рецептур резин. Природа полимера во многом определяет свойства резины на его основе. Благодаря своим техническим характеристикам сополимер этилена и пропилена обладает высокой химической стойкостью (особенно к озону), стойкостью к температурным воздействиям, высокой прочностью при значительных нагрузках, стойкостью к набуханию в полярных жидкостях.

В настоящее время существуют три резиновые смеси на основе этиленпропиленового каучука для использования при производстве резинотехнических изделий для авиационной техники (ТУ38 0051166–98). Однако приведенные в данной работе теоретические изыскания указывают на большой потенциал для расширения его применения.

Основная часть

В настоящее время выпускается широкий ассортимент этиленпропиленовых каучуков. Производство таких каучуков освоено в США, Германии, Нидерландах, Италии, Великобритании, Франции, Канаде, Японии. Важно отметить, что в Российской Федерации также серийно выпускается ряд марок на двух заводах по выработке синтетических каучуков, которые отличаются по своему химическому составу: полностью предельные (марки СКЭП) и тройные (марки СКЭПТ), содержащие в основной цепи диеновые мономеры, применяемые с целью повышения скорости вулканизации. В качестве диенового мономера традиционно используются дициклопентадиен и 5-этилиден-2-норборнен (ЭНБ).

В процессе полимеризации несопряженные диены, как правило, расходуют одну двойную связь, при этом образуются полимеры с полностью насыщенной основной цепью и неопределенностью в боковых цепях. Это обуславливает стойкость тройных этиленпропиленовых каучуков к старению.

Выпускаются также этиленпропиленовые каучуки различные по количественному соотношению этиленовых и пропиленовых звеньев. Считается, что соотношение содержания этилена и пропилена оказывает сильное влияние на свойства резиновых смесей и вулканизаторов на основе этиленпропиленового каучука, причем при увеличении содержания этилена технологические свойства ухудшаются, а физико-механические – улучшаются.

Наиболее оптимальное соотношение содержания этилена и пропилена в сополимере составляет 60/40, при этом каучук является полностью аморфным. При содержании этилена >60% в СКЭПТ образуются длинные метиленовые последовательности в цепи полимера, длина которых может быть достаточной для образования ассоциатов этиленовых звеньев – микрокристаллитов, что показано с помощью метода ДСК. Так, повышение содержания этилена >60% (мольн.) приводит к потере растворимости этиленпропиленовых каучуков в тетрагидрофуране (ТГФ) при комнатной температуре. При увеличении температуры до 70°C гель растворяется. Все это свидетельствует о наличии прочной флуктуационной сетки, вызванной повышенной микроблочностью полимера.

Исследования показали, что в СКЭПТ температура плавления кристаллов находится в интервале температур 18–41°C, теплота декристаллизации (плавления) составляет 2–10 кДж/г, в то время как у полиэтилена 295 кДж/г, а у полипропилена 147 кДж/г [9], т. е. морфология кристаллов СКЭПТ отлична от морфологии полиэтилена и полипропилена.

С увеличением длины метиленовых последовательностей цепи полимера также увеличивается температура стеклования [10], что свидетельствует об увеличении регулярности строения сополимера. В связи с этим для создания морозостойких резин необходимо применять этиленпропиленовые каучуки с повышенным содержанием пропилена.

Вулканизаты на основе СКЭПТ с повышенным содержанием этиленовых звеньев в сополимере имеют высокие модуль упругости, твердость, сопротивление истиранию, предел прочности при разрыве, но низкие динамические характеристики. По мере увеличения содержания пропиленовых звеньев понижаются пределы текучести при растяжении и прочности при разрыве, однако увеличиваются ударная вязкость, стойкость к растрескиванию, относительное удлинение при разрыве.

Этиленпропиленовые каучуки выпускаются различной вязкости (при 100°C) – от 30 усл. ед. по

Муни (СКЭП(Т)-30) до 80 усл. ед. по Муни (СКЭП(Т)-80), которая определяется в основном молекулярной массой сополимера и его морфологией.

Условия синтеза оказывают значительное влияние на строение, а следовательно, и на свойства этиленпропиленовых каучуков и резин на их основе. В этом направлении активно ведутся работы, нацеленные на оптимизацию технологических параметров процесса синтеза [11, 12].

Этиленпропиленовые каучуки из-за своей стойкости к термомеханической деструкции не пластицируются в процессе переработки, поэтому для рецептуры необходимо выбирать полимер соответствующей вязкости в зависимости от выбранной технологии переработки полимера. При этом смешивание можно проводить в широком диапазоне температур – до температуры максимум 200°C [13].

Будучи аморфными полимерами, не склонными к кристаллизации, этиленпропиленовые каучуки требуют применения наполнителей при создании рецептур на их основе. В качестве наполнителей может быть использован широкий ряд продуктов: технический углерод (усиливающий, полуактивный или крупнодисперсный), кремнеземы, каолины, силикаты, тальк, обычный и осажденный мел. В рецептурах резин для изделий, работающих при повышенных температурах, рекомендуется применять печной технический углерод.

Необходимо отметить, что в резиновые смеси на основе этиленпропиленового каучука возможно ввести большое количество наполнителей (свыше 100 мас. ч) без ухудшения их характеристик, что положительно сказывается на их себестоимости. Кроме того, высоконаполненные резиновые смеси обладают хорошими технологическими свойствами. Эксперименты показали положительное влияние на перерабатываемость резиновых смесей на основе СКЭПТ такого наполнителя, как шунгит [14].

Для вулканизации резиновых смесей на основе этиленпропиленовых каучуков применяются как традиционные серные вулканизационные системы, так и пероксидные. Необходимо учитывать, что серой способны вулканизоваться только каучуки на основе СКЭПТ, так как они содержат двойные связи. Наибольшую скорость вулканизации и получение вулканизаторов с наилучшим комплексом свойств обеспечивает применение каучуков, в которых в качестве третьего мономера использован ЭНБ, однако их стоимость несколько выше, чем у каучуков, в которых в качестве диенового мономера используется дициклопентадиен. В настоящее время выпускаются СКЭПТ с различным содержанием третьего диенового мономера. С увеличением содержания диеновых звеньев скорость вулканизации увеличивается, а физико-механические свойства, в том числе сопротивление к накоплению остаточной деформации серных вулканизаторов, улучшаются, однако стойкость к термическому старению таких резин падает.

Для повышения термоустойчивости серных вулканизатов этиленпропиленового каучука рекомендуется применять полуэффективные и эффективные вулканизационные системы. В отличие от вулканизационных систем на основе серы, перекисями можно вулканизовать как каучуки на основе СКЭПТ, так и полностью непредельные каучуки СКЭП.

В качестве вулканизирующих агентов применяются пероксиды декумила, бензоила и другие. Связь углерод-углерод, образующаяся между макромолекулами каучука при пероксидной вулканизации, обеспечивает большую устойчивость к действию высоких температур. Для улучшения кинетики вулканизации в пероксидные системы можно добавлять небольшое количество серы. В их составе также используют активаторы (соагенты, которые препятствуют процессам реакции рекомбинации, сопровождающимся расходом радикалов), в качестве которых применяют би- и трифункциональные низкомолекулярные вещества на основе акрилатов (метакрилатов), аллильных эфиров фталевой кислоты и других специальных ингредиентов [15].

Необходимо учитывать также, что наполнители типа кремнезема или канального технического углерода действуют на пероксидный вулканизирующий агент, поэтому в смеси добавляют нейтрализующие вещества – оксиды щелочных металлов (MgO, ZnO) или ароматические амины (ДФГ).

Поведение резин на основе каучуков СКЭП и СКЭПТ при термическом старении на воздухе существенно различается, что обусловлено преобладанием процессов деструкции для первых и структурирования – для вторых [16]. Сопротивление термическому старению падает с увеличением содержания пропилена и третьего мономера [17]. Считается, что для эксплуатации резин на основе каучука СКЭПТ при температуре 80°C применение антиоксидантов не обязательно [17]. При старении резин на основе каучуков СКЭПТ, вулканизованных серой, деструкция сопровождается интенсивным сшиванием с уменьшением сульфидности [17]. Считается также, что серные вулканизаты сохраняют работоспособность при температуре 150°C. Для создания более термостойких вулканизатов необходимо применять органические пероксиды [17]. Причем показано [17], что пероксидные вулканизаты СКЭПТ более термостойки, чем вулканизаты на основе каучука СКЭП, но при этом увеличение степени непредельности этиленпропилендиеновых каучуков >1% или значительное повышение содержания пероксида снижает термостойкость резин. Необходимо, чтобы весь пероксид полностью расходовался в процессе вулканизации, так как его остатки при высокотемпературной эксплуатации изделия будут разлагаться и вызывать дополнительное поперечное сшивание, что ухудшает, в частности, сопротивление к накоплению остаточной деформации при сжатии.

Морозостойкость также является одним из требований к резинам специального назначения [18]. При правильном выборе марки каучука (по соотношению этиленовых и пропиленовых звеньев в основной цепи) можно получить резины с температурой стеклования -60°C. Однако необходимо учитывать, что морозостойкость резин снижается в процессе эксплуатации. Так, авторами данной статьи было отмечено, что, при старении резины на основе СКЭП в сжатом состоянии при 150°C в течение 120, 720, 1440 и 1920 ч, температура стеклования возрастала с -61°C до соответственно -56, -47, -33 и -25°C. Такие же тенденции характерны и для других каучуков. Так, для уплотнительных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука в процессе испытаний при 150°C в течение 120, 720 и 1680 ч температура разуплотнения повысилась с -40 до -25, -15 и +4°C соответственно. Минимальная температура эксплуатации также во многом определяется средой, в которой работает изделие. Рекомендованные для применения в авиационной промышленности резины (ИРП-1375, ИРП-1376, ИРП-1377) на основе этиленпропиленового каучука могут эксплуатироваться в качестве уплотнительных деталей неподвижных и ограниченно подвижных соединений в среде жидкости НГЖ-5У при температурах до -55°C.

Ненаполненные вулканизаты на основе этиленпропиленовых каучуков наряду с вулканизатами на основе бутадиеновых каучуков характеризуются меньшими по сравнению с резинами на базе других каучуков (например, марок БСК, НК, БНК, ПБ) скоростями водопоглощения [19].

Высокую теплостойкость резин на основе этиленпропиленовых каучуков подтверждает тот факт, что их рекомендуют использовать как полимерный антиоксидант в рецептурах резин на основе каучуков общего назначения.

На практике смеси различных полимеров широко используют для того, чтобы компенсировать недостатки одного полимера преимуществами другого. При совмещении каучука СКЭПТ с каучуками общего назначения достигается увеличение стойкости к старению, в особенности погодо- и озоностойкости последних. В свою очередь введение в резины на основе этиленпропиленовых каучуков полиизопреновых, бутадиен-стирольных и полибутадиеновых эластомеров позволяет улучшить их клейкость, конфекционные свойства и снизить себестоимость. Для достижения максимальной погодо- и озоностойкости резин на основе диеновых каучуков оптимальное содержание СКЭПТ должно быть на уровне 30–40% от полимерной составляющей. Уменьшение содержания СКЭПТ может привести к получению резин неоднородных по своей озоностойкости. При превышении указанного уровня происходит падение прочностных свойств вулканизата [20].

Физико-механические свойства резин на основе композиций этиленпропилендиеновых и диеновых каучуков улучшаются с увеличением содер-

Диапазон свойств резин на основе этиленпропиленовых каучуков

Показатели	Значения показателей
Плотность кг/м ³	1090–1210
Предел прочности при растяжении, МПа	7,4–17,4
Относительное удлинение при разрыве, %	380–770
Твердость по Шору А	42–94
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	80–306
Сопротивление раздиру, кН/м	12–51
Температура стеклования, °С	От -50 до -61
Теплостойкость – изменение относительного удлинения после старения на воздухе при 150°С в течение 72 ч, % от исходного значения	От -40 до 15

жания третьего мономера. В связи с этим в настоящее время в промышленности выпускается СКЭПТ с высоким содержанием ЭНБ.

Необходимо отметить, что СКЭПТ хорошо совмещается с бутилкаучуком, при этом увеличивается его газонепроницаемость. У бутилкаучука также повышаются озono- и теплостойкость, стойкость к старению, динамическая выносливость, способность к наполнению маслами и техническим углеродом.

Бутилкаучук совмещается со СКЭПТ в любых соотношениях без ухудшения физико-механических свойств вулканизатов. Параметры растворимости этих каучуков близки (для бутилкаучука этот параметр равен 8,09; для СКЭПТ: 8,00 [21]) и они вулканизируются практически с одинаковой скоростью. Для повышения погодо- и озоностойкости обычно используют соотношения СКЭПТ к бутадиеновому каучуку: 30/70÷80/20. Для улучшения теплостойкости этой смеси соотношение должно составлять 20/80÷40/60; для производства литьевых изделий: 30/70÷60/40 [15]. Для получения серных вулканизатов в смесях на основе бутилкаучука наиболее эффективно применять СКЭПТ с дициклопентадиеном, а не с ЭНБ в качестве третьего мономера [20].

Важно отметить, что резины на основе этиленпропиленовых каучуков не проявляют коррозионную активность при контакте со сталью, алюминиевыми и титановыми сплавами, которые широко применяются в авиации.

Основные свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков представлены в таблице.

Обладая высокой стойкостью к агрессивным средам, действию спиртов, гликолей, эфиров, кислот, щелочей, воды и водяного пара, гидравлических жидкостей, резины на основе этиленпропиленовых каучуков сильно набухают в неполярных жидкостях, поэтому необходимо исключать их применение в изделиях, контактирующих с маслами, топливами или ароматическими растворителями.

К сложностям, ограничивающим применение резиновых смесей на основе этиленпропиленовых каучуков, также можно отнести их низкую клейкость, что затрудняет изготовление многослойных изделий. Данный недостаток лишь отчасти можно устранить с помощью рецептурных факторов или же подбором технологических параметров. Один из перспективных методов решения этой задачи – введение в смесь других полимеров в качестве модификаторов.

Выводы

На основе данных, приведенных в работе, можно сделать вывод, что применение этиленпропиленовых каучуков при создании резин позволяет получать материалы с широким набором специальных характеристик. С учетом того, что они относятся к числу наименее дорогих каучуков специального назначения, расширение их использования возможно с помощью перспективных приемов, приведенных в данной статье, в том числе и для изделий авиационной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
5. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.
6. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
7. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматиче-

- ских условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.
8. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов для применения при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).
 9. Воселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтов Ф.О. и др. Сополимеры этилена. Л.: Химия. 1983. 224 с.
 10. Печенова Н.В. Влияние состава и микроструктуры СКЭПТ на свойства их вулканизатов и совулканизатов с СКИ-3: Автореф. дис. к.т.н. М. 2000. 20 с.
 11. Михеева В.А., Ткачева Е.Н., Софронова О.В. и др. Влияние модификатора гексахлорпаракилола на структуру этиленпропиленовых каучуков в зависимости от температуры сополимеризации //Промышленное производство и использование эластомеров. 2014. №1. С. 13–19.
 12. Михеева В.А., Ткачева Е.Н., Софронова О.В., Погребцов В.П. Влияние технологических параметров производства на структуру и свойства новых марок этиленпропиленовых каучуков //Промышленное производство и использование эластомеров. 2013. №2. С. 3–7.
 13. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: Воронежская гос. технолог. акад. 2007. 972 с.
 14. Нурмухаметова А.Н. Резины на основе этиленпропиленового каучука, наполненные минеральными наполнителями на основе шунгита: Автореф. дис. к.т.н. Казань. 2012. 19 с.
 15. Магг Г. Вулканизирующие системы для специальных каучуков //Полимерные материалы. 2014. №14. С. 22–29.
 16. Труды международной конференции по каучуку и резине. М.: Химия. 1971. 614 с.
 17. Федюкин Д.П., Махлес Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия. 1985. 240 с.
 18. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 04 (viam-works.ru).
 19. Polysar butyl handbook. Samia: Polysar Limited. 1977. 100 с.
 20. Модификация этиленпропиленовых каучуков и резин на их основе: Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1990. 68 с.
 21. Шварц А.Г., Гинзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия. 1972. 224 с.