

УДК 678.073

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29

В.И. Грязнов, Г.Н. Петрова, Г.Ю. Юрков*, В.М. Бузник*

**СМЕСЕВЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ
СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Приведены результаты исследований по созданию смесевых термоэластопластов с повышенной стойкостью к горюче-смазочным материалам (ГСМ), полностью отвечающих отечественным нормам АП-25 по горючести, путем модификации термоэластопластов (ТЭП) фторполимерами. Показаны физико-механические и пожаробезопасные свойства созданных смесевых ТЭП в исходном состоянии и после выдержки в авиационном топливе ТС-1 и масле МС-8п. Выбран оптимальный вариант ТЭП.

Ключевые слова: смесевые термоэластопласты, фторполимеры, модификация, топливо- и маслостойкость, пожаробезопасность, горючесть, экструзия.

Results of development of mixed thermoplastic elastomers with enhanced fuel and lubricant resistance by modification with fluoropolymers to satisfy AP-25 domestic standards for fire safety are given. The physical, mechanical and fire-resistant properties of the developed mixed thermoplastic elastomers in the initial state and after exposure to TS-1 aviation fuel and MS-8 oil are shown. An optimum variant of thermoplastic elastomer was chosen.

Key words: mixed thermoplastic elastomers, fluoropolymers, modification, fuel and oil resistance, fire safety, combustibility, extrusion.

*ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН».

Актуальность проблемы

Для изготовления уплотнений пневмо-, вакуум- и гидросистем в изделиях авиационной техники до последнего времени широко использовались резины на основе нитрильного, хлоропренового и эпихлоргидрированного каучуков.

Однако ужесточение требований, предъявляемых к авиационным изделиям в последние 10–15 лет, привело к необходимости разработки для указанных целей новых материалов. Эти материалы должны обладать свойствами резин, но иметь морозостойкость до температуры -60°C , повышенную стойкость к воздействию горюче-смазочных материалов (ГСМ), полностью отвечать требованиям АП-25 по горючести, изготавливаться по высокопроизводительной и экологически чистой технологии.

Для частичной замены указанных резиновых материалов могут быть использованы смесевые термоэластопласты, которые представляют собой композиции на основе каучука и термопласта. Особенностью таких композиций является технология их изготовления – реакционное смешение, в процессе которого при повышенных температурах одновременно происходят реакции модификации и сшивания. Большим достоинством смесевых термоэластопластов является безотходная технология производства изделий, широкий ассортимент по свойствам и вариантам использования [1–7].

Анализ ассортимента производимых в настоящее время смесевых термоэластопластов показал, что, несмотря на большое количество марок таких материалов, требованиям повышенной стойкости к воздействию ГСМ, низким температур, горению и технологичности отвечают лишь некоторые.

Это в основном смесевые термоэластопласты (СТЭП) на основе нитрильного каучука (типа «Geolast», США), а также СТЭП на основе фторкаучуков и фтороластов [1, 8]. Однако указанные материалы в России не выпускаются, а СТЭП на основе фторкаучуков и фтороластов имеют высокую стоимость.

Наиболее перспективным направлением получения СТЭП является сочетание фторкаучуков с фтороластами, при этом в качестве непрерывной фазы используется несшитый фтороласт [9, 10]. Но в этом случае фтороласт должен иметь структуру, позволяющую перевести его в состояние расплава при температуре не ниже 250°C без ее изменения, иначе теряется такое достоинство фторкаучуков, как их высокая температуростойкость.

В работах [11, 12] описаны композиции фторкаучука с гексафторпропиленовыми и винилиденфторидными структурными звеньями, смешанного с термопластичным полиуретаном. В патентах предлагаются и другие типы термопластичных эластомеров на основе фторкаучука с полиамидной, полиэфирной или другой природой и термопластичных полимеров марок Hytrel, Pebax, Найлон, а также полиэфир и полипропилен.

В патенте [13] предложен состав полимерной композиции, включающий термопластичный полиуретан и наполнитель, где в качестве наполнителя содержится полиамидно-фтороластовый порошок, полиформальдегид и ацетат меди. Использование указанных добавок позволяет повысить стойкость к ГСМ и пожаробезопасные свойства (негорючесть) полиуретана.

Описанные материалы имеют свойства термоэластопластов, перерабатываются способом литья

под давлением и экструзией, имеют сравнительно низкую стоимость. Но их морозостойкость ограничена: нижняя температура эксплуатации составляет -30°C – -40°C . Для улучшения низкотемпературных свойств фторкаучуков и их перерабатываемости осуществляют совмещение данных материалов с силоксановыми каучуками [14]. Однако при этом ухудшается прочность фторкаучуков и их стойкость к действию углеводородов.

В данной статье приведены результаты исследований по созданию смесевых термоэластопластов с повышенной стойкостью к ГСМ, полностью отвечающих отечественным нормам АП-25 по горючести, путем модификации термоэластоластов фторполимерами.

Фторполимеры в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к авиационным материалам: повышенные термо- и огнестойкость, исключительная стойкость к химическому воздействию, превосходные механические, диэлектрические, антифрикционные и антиадгезионные свойства, а также способность сохранять эти свойства в широком интервале рабочих температур и давлений.

Определение компонентного состава

Для проведения экспериментальных исследований по получению фторсодержащего термоэластоласта в качестве объекта исследования и модификации были выбраны:

- полиуретановый ТЭП на основе простых полиэфиров марки «Витур ТМ»;
- ТЭП на основе сложных полиэфиров марок «Korrel КР» и «Ритефлекс».

Выбор данных объектов в качестве полимерной основы для модификации обусловлен высоким комплексом исходных свойств, в том числе температурным интервалом переработки – более 200°C .

В составе разрабатываемого смесевых фторсодержащего термоэластоласта выбранные ТЭП играют роль непрерывной фазы, обеспечивающей возможность переработки в изделия методом литья под давлением или экструзией.

В качестве модификаторов использованы фторполимеры:

- высокомолекулярный эластичный сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида (далее – ФПА) с температурой стеклования $T_g = -17^{\circ}\text{C}$ и вязкостью по Муни: 70–95;
- сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (далее – ФПВ) с содержанием фтора 66% (по массе), температурой стеклования $T_g = -17^{\circ}\text{C}$ и вязкостью по Муни: 30–35, перерабатываемый методом литья под давлением;
- низкомолекулярный тонкодисперсный политетрафторэтилен (далее – ФПС).

В качестве добавок, улучшающих пожаробезопасные свойства, использованы фосфат меламина (ФМ), оксид сурьмы (Sb_2O_3) в сочетании с декабромдифенилоксидом (ДБДФО) [15–22].

Изготовление фторсодержащего ТЭП.**Методики испытаний**

Совмещение термоэластоластов с фторкаучуками производилось путем экструзии на линии гранулирования композиционных материалов ЛГКМ 34/34 при температурах от 150 до 200°C [23–28]. Предварительно все ингредиенты перемешивались в смесителе типа «пьяная бочка» для достижения равномерного распределения компонентов по объему.

Определение физико-механических характеристик полученных материалов проводилось согласно следующим нормативам:

- механические характеристики в соответствии с ГОСТ 11262 (ASTM D638);
- твердость по Шору А в соответствии с ГОСТ 263 (MC ISO 7619);
- пожаробезопасность (горючесть) по АП-25, приложение F(в) (4), ОСТ 1 90094 (FAR 25, приложение F, п.п. FAR 25.285, FAR 25.855);
- привес после выдержки в топливе ТС-1 и масле МС-8п в соответствии с СТП 1-595-328.

Определение элементного состава производилось методом сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LA).

Выбор термоэластоласта**с оптимальным уровнем свойств**

Для определения оптимального материала с непрерывной фазой фторсодержащего ТЭП исследован комплекс физико-механических свойств материалов «Витур», «Ритефлекс» и «Korrel КР» в исходном состоянии и после выдержки в авиационном топливе ТС-1 и масле МС-8п. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, термоэластоласт «Ритефлекс» является непригодным для использования в качестве основы для композиции фторсодержащего ТЭП из-за высоких значений привеса и двукратного падения прочности после выдержки в топливе ТС-1.

Термоэластоласт «Korrel КР», показывающий удовлетворительные физико-механические свойства, имеет высокие значения твердости по Шору А, что делает его неприемлемым для применения в уплотнениях, где предпочтительны значения данного показателя <90 усл. ед.

Оптимальный набор свойств обеспечивает материал на основе простых полиэфиров марки «Витур ТМ».

Наработка композиций. Определение свойств.**Выбор оптимального состава**

Для оценки влияния компонентного состава на физико-механические свойства и горючесть изготовлены композиции фторсодержащих ТЭП. В базовой рецептуре полиуретановый ТЭП выполнял роль непрерывной фазы, которая модифицировалась различными добавками и наполнителями.

Таблица 1

Результаты физико-механических испытаний ТЭП после выдержки в топливе ТС-1 и масле МС-8п в течение 100 ч при температуре 20°C

Свойства	Условия выдержки	Значения свойств материалов		
		«Витур ТМ»	«Ритефлекс»	«Kopel КР»
Прочность при разрыве, МПа	В исходном состоянии	23	15	25
	Топливо ТС-1	20	7	18
	Масло МС-8п	27	15	25
Относительное удлинение при разрыве, %	В исходном состоянии	590	920	550
	Топливо ТС-1	600	570	570
	Масло МС-8п	650	890	735
Остаточная деформация после разрыва, %	В исходном состоянии	100	240	289
	Топливо ТС-1	115	105	285
	Масло МС-8п	105	320	465
Твердость по Шору А, усл. ед.	В исходном состоянии	85	74	97
	Топливо ТС-1	85	72	97
	Масло МС-8п	85	75	97
Привес, %	Топливо ТС-1	12,06	31,10	3,84
	Масло МС-8п	3,01	11,34	1,12

Таблица 2

Влияние состава ТЭП на механические и пожаробезопасные свойства

Условный номер композиции	Композиция на основе «Витур ТМ» с модификаторами и антипиренами	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная деформация после разрыва, %	Горючесть (классификация)
2	ФПВ	18	415	62,5	-«-
3	ФПВ+ФМ	13	425	78,5	-«-
4	ФПВ+(ДБДФО+Sb ₂ O ₃)	15	440	77,0	Самозатухающий
5	ФПА	19	415	53,0	Сгорающий
6	ФПА+ФМ	14	400	64,0	-«-
7	ФПА+(ДБДФО+Sb ₂ O ₃)	10	370	57,0	Самозатухающий
8	ФПА+ФПС	2	62	6	Сгорающий
9	ФПВ+ФПС	1	50	14	-«-

Таблица 3

Результаты механических испытаний композиции 4 («Витур ТМ»+ФПВ+(ДБДФО+Sb₂O₃)) после выдержки в топливе ТС-1 и масле ИПМ-10 в течение 100 ч при температуре 20°C

Условия выдержки	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная деформация после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл. ед.	Привес, %
Топливо ТС-1	13	600	115	85	5,0
Масло ИПМ-10	17	650	105	87	0,9

Таблица 4

Сравнительные свойства материалов

Свойства	Значения свойств	
	разработанной композиции (ВИАМ)	резиновой смеси В-14 (Россия)
Твердость по Шору А, усл. ед.	85	72–79
Прочность при разрыве, МПа	15	11
Относительное удлинение при разрыве, %	440	-
Горючесть (категория)	Самозатухающий	Медленносгорающий
Время остаточного горения, с	2–4	>15
Стойкость к ГСМ	1–3	30–60
Время изготовления детали, мин		
Способы переработки	Литье под давлением, экструзия	Вальцевание, формование

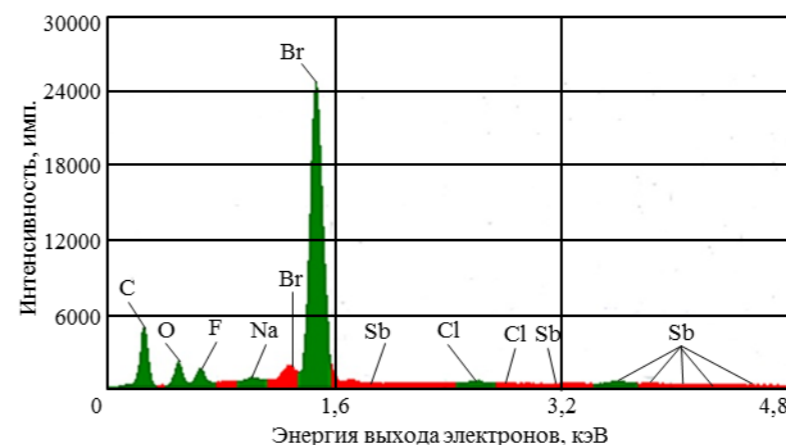


Рис. 1. Элементный состав композиции 4 («Витур ТМ»+ФПВ+(ДБДФО+Sb₂O₃))

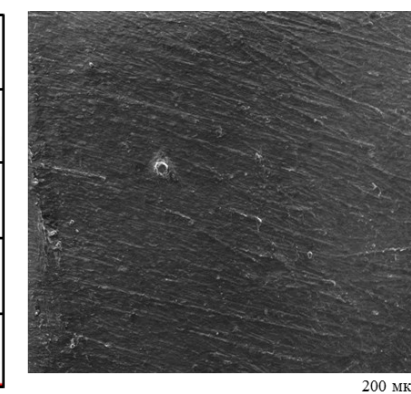


Рис. 2. Микроструктура (×95; СЭМ) поверхности образца композиции 4 («Витур ТМ»+ФПВ+(ДБДФО+Sb₂O₃))

Основным наполнителем, обеспечивающим стойкость к топливам и маслам, являлся фторполимер.

Для улучшения пожаробезопасных свойств в композицию вводили в небольших количествах антипирены. Результаты испытаний (при растяжении) механических и пожаробезопасных свойств композиций ТЭП приведены в табл. 2.

В результате исследований определены композиции с оптимальными пожаробезопасными свойствами: 4 и 7, из которых оптимальным набором свойств обладает композиция 4. Введение антипиренов незначительно влияет на значения прочности и удлинения, при этом обеспечивая эффект самозатухания композиции фторсодержащего ТЭП.

Совмещение полиуретанового ТЭП с фторполимером позволило значительно снизить привес в средах, сохранив физико-механические характеристики на достаточном уровне (табл. 3).

В табл. 4 приведены сравнительные свойства разработанного смешанного фторсодержащего термоэластопласта и резиновой смеси В-14 аналогичного назначения.

По сравнению с резиновой смесью В-14 разработанный материал имеет более высокие прочностные свойства и пониженную горючесть, а также более технологичен при переработке.

Структурные характеристики смешанного фторсодержащего ТЭП

Исследования данной композиции методом СЭМ демонстрируют стабильность элементного состава как на поверхности образца, так и в объеме. Микроструктура поверхности позволяет судить о том, что смешение компонентов в расплаве произошло и разделения фаз полиуретанового каучука не наблюдается (рис. 1 и 2).

Таким образом, в результате проведенной работы получен новый материал – фторсодержащий смешанной термоэластопласт, по комплексу свойств близкий к резинам, но получаемый и перерабатываемый характерными для термопластов способами.

Показано что пара «фторкаучук–полиуретановый ТЭП» является термодинамически совместимой, что позволяет отказаться от применения компатибилизаторов и существенно упростить технологию получения конечного материала. Прочностные показатели композиции меньше в 2 раза (по сравнению с исходным ТЭП), но превышают аналогичные показатели резины марки В-14 значение прочности при разрыве – не менее 10 МПа, у СТЭП: 15 МПа).

Значение привеса после выдержки в средах ГСМ позволяет использовать композицию СТЭП в качестве материала для получения маслбензостойких уплотнений. Классификация полученного СТЭП как самозатухающего (по результатам испытаний пожаробезопасных свойств) позволяет применять материал в изделиях авиационной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Грязнов В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные эластомеры для замены резин //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 302–308.
2. Европейский рынок термопластичных эластомеров и современные тенденции //Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. №3. С. 29–34.
3. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. СПб.: Профессия. 2011. С. 661–712.
4. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. М.: Наука. 2004. С. 5–12.
5. Прут Э.В., Мединцева Т.И. Термопластичные вулканизаты: динамическая вулканизация, структура, свойства //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №8. С. 29–36.
6. Прут Э.В., Мединцева Т.И. Термопластичные вулканизаты: динамическая вулканизация, структура, свойства //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №9. С. 33–41.
7. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
8. Polyurethane fiber containing poly(vinylidene fluoride): pat. TW470792 JP; опубл. 01.01.2002.
9. Thermoplastic elastomer resin composition: pat. 1362893 JP; опубл. 19.11.2003.
10. Нудельман З.Н. Совмещение фторкаучуков с другими полимерами //Каучук и резина. 2006. №4. С. 27–37.
11. Pat. 7008587 US; опубл. 07.03.2006.
12. Pat. 5258616 JP; опубл. 08.10.1993.
13. Pat. 2765792 JP; опубл. 18.06.1998.
14. Заявка 96108188 Рос. Федерация; опубл. 20.07.1998.
15. Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А. и др. Влияние бромсодержащих антипиренов на свойства термоэластопластов на основе полипропилена и этиленпропилендиенового каучука //Перспективные материалы. 2010. №6. С. 68–71.
16. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Самозатухающие термоэластопласты //Пластические массы. 2013. №2. С. 5–7.
17. Wei M., Murphy D., Barry C., Mead J. Halbgenfreie Flammschutzmittel fuer Einsatz in Leitungen und Kabeln //GAK. 2012. №5. P. 304–313.
18. Михайлин Ю.А. Показатели огнестойкости ПМ и методы их определения //Полимерные материалы. 2011. №8. С. 32–34.
19. Барботько С.Л. Пути обеспечения пожарной безопасности авиационных материалов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 121–126.
20. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Замедлители горения для полимеров. //Энциклопедия инженера-химика. 2011. №9. С. 22.
21. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Влияние некоторых наполнителей-антипиренов неорганической природы на горючесть термопластичных материалов //Пластические массы. 2011. №9. С. 57–60.
22. Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л. Исследование возможности снижения тепловыделения при горении композиционного материала путем изменения его структуры //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 27–30.
23. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. СПб.: НОТ. 2009. С. 3–15.
24. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 28–46.
25. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В. и др. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20–25.
26. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды //Труды ВИАМ. 2013. №11 (электронный журнал).
27. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Пожаробезопасные литые термопласты и термоэластопласты. //Труды ВИАМ. 2013. №11 (электронный журнал).
28. Новокшионов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Оптимизация свойств маслостойких термопластичных эластомерных композиций //Пластические массы. 2009. №3. С. 24–27.