

УДК 678.8

Г.Н. Петрова¹, Д.Н. Перфилова¹, И.В. Старостина¹, Ю.А. Сапего¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ СОВМЕЩЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ С ФТОРПОЛИМЕРАМИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25

Рассмотрены способы совмещения термопластичного полиуретана марки Витур ТМ на основе простого полиэфира с фторкаучуками СКФ-32 и СКФ-264В/6.

Показана зависимость технологических и физико-механических свойств композиций термоэластопластов (ТЭП) от способов совмещения исходных компонентов, изготовленных одно- и двухстадийной экструзией, с использованием вулканизирующих агентов для фторкаучуков и без них, с различными вариантами введения компонентов.

Определены оптимальные пути совмещения компонентов термопластичного полиуретана на основе простого полиэфира с фторкаучуками СКФ-32 и СКФ-264В/6.

Приведены данные, подтверждающие, что при совмещении фторкаучука СКФ-32 и термопластичного полиуретана марки Витур ТМ происходит снижение твердости и повышение стойкости фторсодержащей композиции ТЭП к топливу ТС-1 и маслу МС-8п.

Ключевые слова: термопласт, фторкаучук, полиуретан, термоэластопласт, вулканизация, реакционное смешение, экструзия, совместимость, горючесмазочные материалы.

G.N. Petrova¹, D.N. Perfilova¹, I.V. Starostina¹, Yu. A. Sapego¹

RESEARCH OF WAYS OF COMBINATION POLYURETHANE THERMOPLASTICS WITH FLUOROPOLYMERS

In article ways of combination of thermoflexible polyurethane of brand Vitur TM on the basis of simple polyether with In/6 fluoroelastomers SKF-32 and SKF-264V/6 are considered.

Dependence of technological and physico-mechanical properties of compositions of thermoelastoplastics (TEP) on ways of combination of initial components is shown: made one- and two-phasic extrusion molding; with use of curative agents for fluoroelastomers and without them; with different options of introduction of components.

Optimum ways of combination of components thermoflexible polyurethane on the basis of simple polyether with In/6 fluoroelastomers SKF-32 and SKF-264V/6 are defined.

Data, confirmatory are provided that at combination of SKF-32 fluoroelastomer and thermoflexible polyurethane of brand Vitur TM occurs increase of firmness of fluorinated composition of TEP to TS-1 fuel and MS-8p oil.

Keywords: thermoplastic, fluoroelastomer, polyurethane, thermoelastoplastic, curing, reactionary mixing, extrusion molding, compatibility, it is combustible – lubricants.

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

Четвертая промышленная революция или Индустрия 4.0 предъявляет повышенные требования по эксплуатационным характеристикам к различным материалам и получаемым из них изделиям.

Повышение качества материалов и, соответственно, изделий из них может быть обеспечено путем подбора сырьевых компонентов и технологических параметров производства. Однако значительное изменение имеющихся у материала свойств

и придание ему новых характеристик возможны путем введения модифицирующих добавок, которые наряду с эксплуатационными изменяют и технологические свойства, облегчая переработку материала в изделие при снижении производственных затрат [1–5].

Большими перспективами в области модификации свойств обладают полимеры и композиции на их основе. Это связано с большим разнообразием видов полимеров, которые отличаются друг от друга свойствами, а также хорошей совместимостью полимеров с различными модифицирующими добавками [6–12].

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений современного полимерного материаловедения является разработка и создание смесевых термоэластопластов (СТЭП) [5, 13–16].

Процесс получения СТЭП относится к технологии реакционного смешения, который заключается в том, что в процессе смешения компонентов при повышенных температурах происходят одновременно реакции модификации и сшивания. Эта технология позволяет получать большое разнообразие полимерных материалов, структура и свойства которых зависят как от режима смешения, так и от механизма химических реакций [17–20].

Образующиеся по данной схеме СТЭП являются по своим свойствам термоэластопластами (ТЭП), которые сочетают деформативность резин с технологичностью пластмасс, что существенно снижает энергетические затраты на их получение. Несмотря на то что резины находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [3, 15, 19, 21–23], СТЭП с большим успехом могут частично заменить их благодаря разнообразной цветовой гамме, высоким прочностным характеристикам, морозостойкости, способности к многократной переработке, безотходной технологии, широкому ассортименту по свойствам и вариантам использования [5, 15–20].

Особый интерес представляют СТЭП, отличающиеся своей повышенной стойкостью к растворителям и маслам и при этом обладающие достаточно высоким ресурсом работоспособности при низких температурах. Сочетание таких противоречивых свойств в СТЭП возможно с использованием технологии реакционного смешения.

Анализ научно-технической литературы по ассортименту производимых в настоящее время термоэластопластов, главным образом получаемых с помощью технологии терморекционного смешения, показал, что, несмотря на большое количество марок СТЭП, требованиям повышенной стойкости к воздействию горючесмазочных (ГСМ), низким температур и горению отвечают лишь некоторые из них. Это в основном СТЭП на основе нитрильного каучука (типа Geolast, USA), а также СТЭП на основе фторкаучуков и фторопластов [17–19, 24–26].

Так, в патенте [27] описывается СТЭП на основе фторкаучуков с фторопластами, где в качестве непрерывной фазы используется несшитый фторопласт. Однако трудность подбора такой пары заключается в том, что фторопласт 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. Необходимо также отметить, что композиции на основе фторполимеров обладают низкой морозостойкостью и имеют высокую стоимость.

В патентах [28, 29] и работе [17] описаны композиции фторкаучука с гексафторпропиленовыми и винилиденфторидными структурными звеньями, смешанного с термопластичным полиуретаном. Но известно, что фторкаучуки и фторопласты плохо совмещаются не только с другими каучуками, но и с ТЭП, что обусловлено их низкой термодинамической совместимостью с данными полимерами. Для совмещения фторкаучуков с термоэластопластами термодинамическая совместимость должна обеспечивать минимальную свободную энергию гомогенной смеси [25, 26, 30–32].

В работах [25, 26] при исследовании морозостойкости фторэластомеров на основе винилиденфтора отмечено множественное действие водородных связей между

атомами Н и F, находящимися не у соседних атомов углерода, которые фиксируют форму спирали и затрудняют конформационные переходы при температурах 60–100°C (менее порога разрушения этих связей). При температурах совмещения полиуретановых ТЭП с фторкаучуками эти связи разрушаются и возникает возможность их взаимодействия с кислородсодержащими группами ТЭП, обеспечивая технологическую совместимость компонентов.

В некоторых случаях для улучшения совместимости фторкаучуков с ТЭП используют третий компонент – компатибилизатор (вещество, способствующее совместимости), который должен иметь химическое строение, обеспечивающее хотя бы частичную термодинамическую совместимость всех компонентов системы [25, 26].

Известны три способа получения фторсодержащих ТЭП: синтез, поверхностное модифицирование и динамическая вулканизация (метод терморекционного смешения).

Синтезированные фторсодержащие полиуретаны можно получить либо полимеризацией мономеров – оксетанов с последующим взаимодействием с метилendi(4-циклогексил)диизоцианатом, многоатомным спиртом и катализатором, либо поликонденсацией 1,10-дигидрокси-3-трифторметил-3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ундекафтороктана и 3-трифторметил-3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ундекафтороктан-1,10-диизоцианата с катализатором, либо радикальной полимеризацией метакрилатов, содержащих растворенные полиуретановые и фторэластомеры [25, 26, 33].

Описанные фторсодержащие полиуретаны хотя и могут использоваться для некоторых специальных целей, но из-за их дороговизны и сложности процесса синтеза широкого применения не нашли.

В ряде случаев, когда свойства полимерных изделий (адгезионная способность, барьерные свойства, химическая стойкость) определяются свойствами их поверхностного слоя толщиной от 0,01 мкм до нескольких микрометров, проводят поверхностное модифицирование изделия. Эффективным способом поверхностного модифицирования является метод прямого фторирования поверхности [7, 24, 30]. Под термином «прямое фторирование» понимают процесс гетерогенного взаимодействия газообразного элементарного фтора или его газовых смесей с поверхностью полимера. Процесс протекает при комнатной температуре с приемлемой скоростью, т. е. не требует ни нагрева, ни дополнительного инициирования в виде УФ- или гамма-излучения, однако является небезопасным с экологической точки зрения: возможны выбросы неотработанного фтора и продукта реакции – фтористого водорода в атмосферу, что требует установки дополнительного оборудования.

В последние десятилетия широкое распространение получил способ совмещения фторкаучуков с ТЭП динамической вулканизацией [17, 25]. Этот способ относится к технологии реакционного смешения, которая заключается в том, что в процессе смешения компонентов при повышенных температурах происходят реакции модификации и сшивания (динамическая вулканизация), позволяющие в широких пределах регулировать параметры фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов.

Процесс реакционного смешения для успешной реализации требует специального оборудования: экструдеров-реакторов непрерывного действия, конструкция которых позволяет наряду с традиционными процессами диспергирования проводить химические реакции модификации и динамической вулканизации. Эта технология позволяет получать разнообразные полимерные материалы, структура и свойства которых зависят как от режима смешения, так и от механизма химических реакций.

Проведенный анализ научно-технической литературы в области получения СТЭП показал, что работы в данном направлении акцентированы на получении композиций, где в качестве непрерывной фазы использовались каучуки, а в качестве модификатора – термопластичные полимеры.

Цель данной работы – выбор оптимального способа совмещения полиуретановых термопластов (непрерывной фазы) с фторполимерами (модификаторами) и исследование возможности получения СТЭП на их основе с пониженной твердостью и повышенной стойкостью к топливам и маслам по сравнению с полиуретанами.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Материалы и методы

Для проведения исследований в качестве исходного объекта (непрерывной фазы) выбран термопластичный материал – полиуретан марки Витур ТМ на основе простого полиэфира производства ЗАО «Блокформ» (г. Владимир).

В качестве модификатора выбраны фторкаучуки, выпускаемые ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк», марок СКФ-32 и СКФ-264В/6 (Элафтор 7061).

Для вулканизации фторкаучука СКФ-32 исследована возможность использования вулканизирующей системы медон-комплект, для фторкаучука СКФ-264В/6 – вулканизирующая система, содержащая Вулкафтор Ф или Бисфенол А.

Эффективность способов совмещения термопластичных полиуретанов с фторполимерами оценивали по результатам физико-механических испытаний исходного и модифицированного полиуретана (ТЭП) при нормальных условиях и после выдержки в топливе и масле.

Образцы для исследований отливали из полученных гранул на термопластавтомате с шнековой пластикацией Arburg. В соответствии с ГОСТ 11262–80, ГОСТ 9.030–74, ГОСТ 265–77, СТП 1-595-328–98 и ОСТ 1 90094–79 образцы получали в виде лопаток, цилиндров и пластин.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований в качестве исходного объекта выбран полиуретановый ТЭП марки Витур ТМ на основе простого полиэфира производства ЗАО «Блокформ» (г. Владимир).

Выбор данного материала в качестве полимерной основы для модификации обусловлен высоким исходным комплексом свойств, в том числе низким температурным интервалом переработки: 180–200°C. В составе разрабатываемого СТЭП полиуретан Витур ТМ является непрерывной фазой, обеспечивающей возможность переработки композиции в изделия способом литья под давлением или экструзией.

В качестве модификаторов выбраны рецептуры фторкаучуков, выпускаемых ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»:

– фторкаучук СКФ-32 – высокомолекулярный эластичный сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида с температурой стеклования -17°C и вязкостью 70–95 ед. по Муни. Фторкаучук СКФ-32 относится к группе карбоцепных каучуков, основная молекулярная цепь которых состоит только из атомов углерода. Карбоцепные фторкаучуки содержат 55–72% (по массе) фтора. Они характеризуются повышенным сопротивлением воздействию пламени, химикатов, растворителей и окислителей. Устойчивость таких фторкаучуков объясняется более высокой прочностью связей «углерод–фтор» и «углерод–углерод» в сравнении со связями «углерод–водород» и «углерод–углерод» в каучуках общего назначения, а также пространственными затруднениями и экранированием основной цепи, обусловленными большим размером атомов фтора;

– фторкаучук СКФ-264В/6 (Элафтор 7061) – фторкаучук нового поколения, который представляет собой терполимеры 1,1-дифторэтилена, гексафторпропилена

и тетрафторэтилена, содержащие функциональную группу брома. Эти полимеры не содержат в своем составе кристаллическую структуру, в том числе β -кристаллическую структуру поливинилиденфторида. Они отличаются увеличенным содержанием фтора и обладают улучшенной стойкостью к кислотам, топливам и другим химикатам.

Фторкаучуки представляют собой самостоятельный класс фторполимеров специального назначения. По химическим и физико-техническим свойствам они значительно превосходят углеводородные и натуральные каучуки и являются незаменимым материалом для изготовления резиновых изделий, функционирующих в контакте с топливами, маслами, кислотами и другими агрессивными средами при высоких температурах.

Основным процессом превращения каучука в резину является вулканизация, заключающаяся в химическом взаимодействии серы с каучуком (по месту двойных связей). Однако в качестве вулканизирующей системы могут быть использованы и добавки, не содержащие в своем составе серу.

Для вулканизации фторкаучуков типа СКФ-32 рекомендуется использовать вулканизирующую систему медон-комплект как наиболее экологически и гигиенически безопасную и при этом существенно улучшающую технологичность резиновых смесей. Медон-комплект содержит медный инициатор (медон 1), сшивающий агент (медон 2 – ТАИЦ или другое полиненасыщенное соединение) и активатор (медон 3).

Для вулканизации фторкаучуков типа СКФ-264В/6 используют вулканизирующую систему, содержащую Вулкафтор Ф или Бисфенол А. Бисфенольная вулканизация (диольная) в настоящее время является основным процессом при производстве резинотехнических изделий из фторкаучуков. Эта система позволяет наиболее полно раскрыть весь потенциал фторкаучуков и обеспечить высокое качество изделий. Ее основными преимуществами являются высокая стабильность самих компонентов и полученных резиновых смесей, устойчивость к подвулканизации при переработке, экологическая и гигиеническая безопасность и прекрасная термостойкость получаемых изделий [25, 26].

Для отработки технологических параметров совмещения в расплаве с ТЭП исследованы технологические свойства фторкаучука: способность к вальцеванию и переработке экструзией. Установлено, что каучуковые ингредиенты хорошо измельчаются до получения фрагментов размером до 0,5 мм и менее путем вальцевания при температуре 20–40°C.

Затем раздробленные каучуковые ингредиенты совместно с сыпучими перемешивали в смесителе типа «пьяная бочка» для достижения равномерного распределения компонентов по объему. Смесью засыпали в загрузочный бункер, из которого она равномерно подавалась в воронку двухчервячного смесителя, нагретого до температуры 170–200°C.

В течение времени нахождения в смесительной камере двухчервячного смесителя происходило плавление смеси и ее гомогенизация. Выходящую из головки червячного экструдера в виде стренг смесь гранулировали и упаковывали в тару.

Совмещение компонентов в экструдере может осуществляться как в одну стадию [34], так и в две [35]. Преимущество смешения в экструдере заключается в высокой производительности процесса. При смешении на вальцах возможно получение от малых до больших количеств смеси, смешение ингредиентов и калибрование выпускаемой смеси, а также становится возможным осуществлять постоянный визуальный контроль процесса: интенсивность смешения, температуру, степень диспергирования [25, 26].

В данной работе совмещение полиуретанового ТЭП и фторполимеров осуществляли несколькими способами.

1. Введение вулканизирующих агентов в каучук при его вальцевании. Смешение измельченных частиц полученной смеси с гранулами полиуретана в бункере экструдера. Вулканизация каучука и совмещение его с полиуретаном в расплаве в экструдере. Гранулирование материала.

Данным способом получали композиции на основе каучуков СКФ-32 и СКФ-264В/6 с использованием в качестве вулканизирующих систем Бисфенола А и медон-комплекта.

2. Смешение в бункере экструдера опудренного вулканизирующей группой гранулированного каучука с полиуретаном. Вулканизация каучука и совмещение его с полиуретаном в расплаве в экструдере. Гранулирование материала.

Указанным способом изготовлена композиция на основе каучука СКФ-264В/6, где для вулканизации использовали диольную вулканизирующую систему (Бисфенол А).

3. Двухстадийное экструдирование смеси исходных компонентов:

– смешение фторкаучука и полиуретана в бункере и последующее их совмещение в расплаве в экструдере;

– получение гранулята полученной смеси, его опудривание вулканизирующими агентами и повторное экструдирование с целью вулканизации каучука, распределенного в полиуретане. Гранулирование материала.

Данным способом получена композиция на основе каучука СКФ-264В/6 и диольной вулканизирующей системы.

4. Смешение полиуретана и фторкаучука в бункере экструдера. Экструдирование смеси с целью совмещения компонентов в расплаве. Гранулирование материала.

Указанный способ является стандартным для совмещения термопластов с различными материалами.

Оценку влияния способа введения вулканизирующей системы и режима экструдирования на свойства фторсодержащих композиций (75% Витур ТМ+25% СКФ-264В/6 и 75% Витур ТМ+25% СКФ-32) осуществляли по изменению уровня их физико-механических и технологических свойств.

Одновременно исследовали влияние на свойства получаемых фторсодержащих СТЭП природы вулканизирующей системы: диольной (Бисфенола А) и медон-комплекта.

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние способа введения вулканизирующей системы и режима экструдирования на свойства фторсодержащих композиций (75% Витур ТМ+25% СКФ-264В/6)

Свойства		Значения свойств* фторсодержащих композиций			
		Витур ТМ	1	2	3
Вулканизирующая система		–	Диольная		Медон-комплект
Способ введения вулканизирующей системы		–	На вальцах в каучук		На вальцах в экструдат (ПУ**+СКФ)
Режим экструдирования		–	Одна стадия (включения крупные)	Две стадии (включения мелкие)	Прессование без экструзии
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 200°С и нагрузке 21,6 Н	5 мин	–	16,8	23,4	–
	10 мин	–	18,6	32,4	–
Твердость по Шору А, усл. ед.		85	88	87	86
Прочность при растяжении, МПа		<u>22,0–26,0</u> 23,5	<u>11,1–15,3</u> 13,2	<u>11,3–16,2</u> 13,2	<u>4,5–5,5</u> 4,9
Относительное удлинение при растяжении, %		<u>560–640</u> 590	<u>360–460</u> 405	<u>400–480</u> 440	<u>180–300</u> 225
Остаточное удлинение при разрыве, %		<u>88–108</u> 100	<u>60–84</u> 71	<u>80–92</u> 87	<u>20–56</u> 34

Свойства		Значения свойств* фторсодержащих композиций				
		Витур ТМ	4	5	6	7
Вулканизирующая система		–	Диольная			
Способ введения вулканизирующей системы		–	Опудривание экструдата (ПУ***СКФ)	Опудривание		
Режим экструдирования		–	Одна стадия		Две стадии	Три стадии
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 200°С и нагрузке 21,6 Н	5 мин	–	14,8	18,8	18,3	25,8
	10 мин	12,5	23,2	30,4	27,4	27,4
Твердость по Шору А, усл. ед.		85	87	86	87	88
Прочность при растяжении, МПа		<u>22,0–26,0</u> 23,5	<u>21,6–25,4</u> 24,2	<u>14,0–17,3</u> 15,6	<u>19,4–20,0</u> 20,1	<u>15,0–20,9</u> 17,2
Относительное удлинение при растяжении, %		<u>560–640</u> 590	<u>500–540</u> 515	<u>420–460</u> 440	<u>500–540</u> 525	<u>500–540</u> 520
Остаточное удлинение при разрыве, %		<u>88–108</u> 100	<u>80–104</u> 86	<u>76–88</u> 81	<u>88–108</u> 99	<u>98–115</u> 105

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

** Полиуретан Витур ТМ.

Таблица 2

Влияние вулканизирующей системы на свойства фторсодержащих композиций (75% Витур ТМ+25% СКФ-32)

Свойства		Значения свойств* фторсодержащих композиций				
		Витур ТМ	8	9	10	11
Вулканизирующая система**		–	Диольная	Медон-комплект, %		
				100	75	50
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 180°С и нагрузке 21,6 Н	5 мин	–	16,3 (200°С)	26,3	14,7	9,5
	10 мин	12,5 (200°С)	15,6 (200°С)	42,5	23,1	16,3
Твердость по Шору А, усл. ед.		85	84	84	84	85
Прочность при растяжении, МПа		<u>22,0–26,0</u> 23,5	<u>7,7–12,2</u> 9,9	<u>3,8–4,6</u> 4,1	<u>3,1–4,8</u> 4,2	<u>7,9–9,1</u> 8,3
Относительное удлинение при растяжении, %		<u>560–640</u> 590	<u>220–400</u> 320	<u>100–200</u> 140	<u>80–240</u> 175	<u>320–400</u> 360
Остаточное удлинение при разрыве, %		<u>88–108</u> 100	<u>32–64</u> 54	<u>8–20</u> 12	<u>12–48</u> 30	<u>76–88</u> 82

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

** Способ введения вулканизирующей системы – на вальцах в каучук. Режим экструдирования – две стадии.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что при введении вулканизирующих систем (диольной и медон-комплекта) в систему «полиуретан+СКФ» любым из рассматриваемых способов наблюдается резкое снижение вязкости расплава полиуретана: показатель текучести материала повышается в 1,5–3,4 раза, причем при увеличении содержания вулканизирующей системы текучесть модифицированных композиций повышается (табл. 2).

В композициях СТЭП на основе фторкаучука СКФ-264В/6 происходит снижение прочностных и деформационных свойств. При этом наибольшее падение механических характеристик наблюдается у прессованных образцов (композиция 3), что является закономерным: при прессовании распределение компонентов происходит хуже, чем при экструзии и литье под давлением, за счет меньшего давления и отсутствия дополнительной стадии перемешивания. Если у исходного полиуретана Витур ТМ прочность при растяжении равна 23,5 МПа, относительное удлинение при растяжении составляет 590%, то у отпрессованной композиции (75% Витур ТМ+25% СКФ-264В/6): 4,9 МПа и 225% соответственно.

Результаты проведенных исследований также показали, что в композициях 1–3 на основе каучука СКФ-264В/6 и композициях 8–11 на основе каучука СКФ-32 наблюдается снижение прочностных и деформационных свойств по сравнению с исходным материалом – полиуретаном Витур ТМ. Твердость по Шору А остается практически без изменения.

Введение вулканизирующих систем – Бисфенола А и медон-комплекта – в каучук в данных композициях осуществляли при его вальцевании. Вулканизацию каучука и совмещение его с полиуретаном проводили в расплаве в экструдере.

Снижение механических свойств изготовленных композиций можно объяснить подвулканизацией резиновой смеси при вальцевании, что, в свою очередь, приводит к неравномерному распределению компонентов при совмещении в расплаве. При этом образуются крупные включения вулканизированного каучука в полиуретане, что отрицательно сказалось на физико-механических свойствах полученного материала.

При смешении в бункере экструдера опудренного диольной вулканизирующей системой (Бисфенолом А) гранулированного каучука с полиуретаном вулканизация каучука и совмещение его с полиуретаном происходят также в расплаве в экструдере (композиции 4 и 5 на основе каучука СКФ-264В/6). Установлено, что данный способ обеспечивает достаточно равномерное распределение компонентов, но требует повторного гранулирования и смешения для улучшения физико-механических свойств полученного материала.

Двухстадийным экструдированием смеси исходных компонентов получена композиция 6 на основе каучука СКФ-264В/6 и диольной вулканизирующей системы. Результаты испытаний показали, что указанная технология является оптимальной, так как в этом случае происходит наиболее полное совмещение компонентов при максимальном уровне физико-механических свойств полученного материала. Прочность при растяжении данной композиции повышается с 15,6 (при одностадийном экструдировании) до 20,1 МПа, относительное удлинение при растяжении увеличивается с 440 до 525% соответственно.

При двухстадийном экструдировании происходит смешение фторкаучука и полиуретана в бункере и последующее их совмещение в расплаве в экструдере и на следующей стадии – получение гранулята смеси, его опудривание вулканизирующими агентами и повторное экструдирование с целью вулканизации каучука, распределенного в полиуретане. Затем – гранулирование полученного материала.

Увеличение количества стадий экструдирования до трех (композиция 7) аналогичного эффекта не дало, так как при дальнейшей переработке под воздействием температурных и сдвиговых факторов в материале происходит ослабление межмолекулярных связей, что ведет к снижению уровня его прочностных свойств.

Совмещение полиуретана Витур ТМ с фторкаучуком СКФ-32 осуществляли по оптимальному варианту – двухстадийным экструдированием смеси. Однако из-за более низкой технологичности этого фторкаучука (фторкаучуки, в том числе СКФ-32, плохо перерабатываются из-за высокой вязкости расплава и в основном их перерабатывают прессованием, в то время как фторкаучук СКФ-264В/6 – материал улучшенной технологичности, способный к переработке литьем под давлением) вулканизирующую систему вводили в каучук на вальцах.

При модифицировании фторкаучука марки СКФ-32 наиболее высокие результаты показала композиция 8 с диольной вулканизирующей системой.

Необходимо отметить, что все термопласты являются твердыми материалами: твердость по Шору А составляет >85 усл. ед., в то время как одним из достоинств резин является низкая твердость (<70 усл. ед.).

В связи с этим исследована возможность получения композиции СТЭП с пониженной твердостью путем совмещения 25% полиуретана Витур ТМ и 75% фторкаучука СКФ-32 в бункере экструдера и их совмещения в расплаве. В табл. 3 приведены результаты испытаний полученной композиции.

Таблица 3

Результаты физико-механических испытаний композиции 25% Витур ТМ+75% СКФ-32

Свойства	Значения свойств* для композиции	
	Витур ТМ	25% Витур ТМ+75% СКФ-32
Прочность при растяжении, МПа	22,0–26,0	2,7–3,4
	23,5	3,1
Относительное удлинение при разрыве, %	560–640	160–240
	590	196
Остаточная деформация после разрыва**, %	88–108	16–32
	100	23
Твердость по Шору А, усл. ед.	85	71

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

** Заданная относительная деформация составляет 20%.

Результаты испытаний подтвердили эффект влияния каучука СКФ-32 на твердость полиуретана Витур ТМ: введение фторкаучука в количестве 75% приводит к снижению твердости по Шору А в композиции на 16,5%, хотя при этом наблюдается снижение прочностных и деформационных свойств материала. Такое изменение физико-механических характеристик можно объяснить большим содержанием (75%) каучуковой фазы в композиции.

Для подтверждения взаимодействия полиуретана Витур ТМ и фторкаучука СКФ-32 изучены диэлектрические спектры данных материалов и их смеси состава 25% Витур ТМ+75% СКФ-32, которые получены во ФГУП «НИИСК» (рис. 1). Рабочая частота составляла 110 Гц. Видно, что для каучука СКФ-32 температура стеклообразного α -перехода (дипольно-сегментальные потери) на рабочей частоте 110 Гц составляет -2°C . Его β -переход (дипольно-групповые потери), обусловленный присутствию боковой $-\text{CF}_3$ -группы в различных последовательностях в молекулах полимера, занимает широкую область температур – от -90 до -25°C .

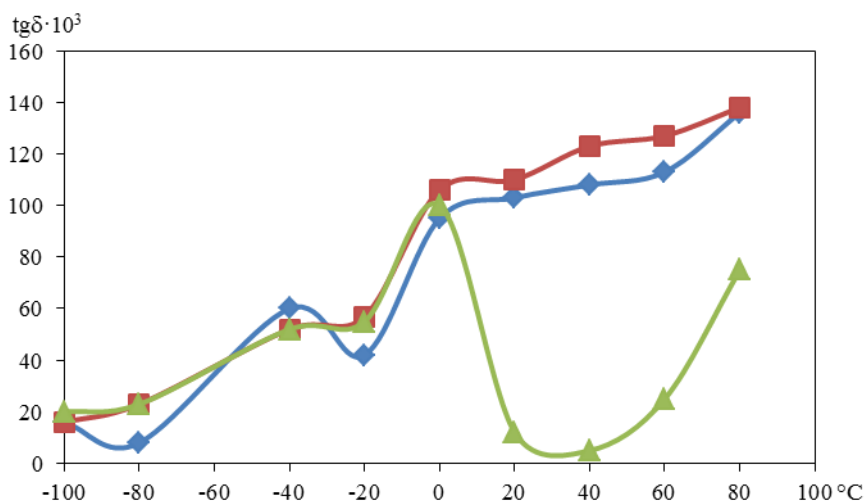


Рис. 1. Диэлектрические спектры полиуретана Витур ТМ (◆), каучука СКФ-32 (▲) и их смеси состава 25% Витур ТМ+75% СКФ-32 (■)

Полиуретан Витур ТМ имеет в представленной области температур (-50÷-30°C) два стеклообразных перехода, принадлежащих в области низких температур гибкому полиэфирному участку цепи и, соответственно, в области повышенных температур (-10÷+10°C) участку цепи, образованному диизоцианатом.

Следует отметить, что для полиуретана высокотемпературный переход занимает расширенную температурную область.

Для каучука СКФ-32 α-переход (-10°C) приближается к температурному положению жесткого блока полиуретана и интервал температур между ним и каучуком невелик, что в дальнейшем в смесях может затруднить оценку взаимодействия между фазами, образованными исходными компонентами.

Для смеси состава (25% Витур ТМ+75% СКФ-32) в области повышенных температур (от -20 до +60°C) имеются два перехода: один – при температуре выше на ~5°C, чем α-переход каучука СКФ-32; второй – широкий переход в интервале температур от 15 до 60°C. Такой вид графика типичен для частичного взаимного проникновения цепей каучука и жесткой фазы полиуретана.

В низкотемпературной области для этой смеси видно, что на широкую область β-перехода фторкаучука СКФ-32 накладывается низкотемпературный переход полиуретана Витур ТМ. Следовательно, для данной смеси имеет место активное взаимодействие фторкаучука и жесткого полярного фрагмента цепи полиуретана.

Совмещение фторкаучука СКФ-32 и полиуретана Витур ТМ подтверждается результатами физико-механических испытаний полиуретана Витур ТМ и его смеси с фторкаучуком СКФ-32 в исходном состоянии и после выдержки в топливе ТС-1 и масле МС-8п (табл. 4, рис. 2–4).

Проведенные исследования показали, что наличие в составе СТЭП фторкаучука СКФ-32 приводит к повышению стойкости к топливу ТС-1 и маслу МС-8п – если у чистого полиуретана Витур ТМ после выдержки в топливе ТС-1 при температуре 20°C в течение 100 ч привес составил 12,06%, то у смеси (СТЭП): 3,18%, т. е. в 3,8 раза лучше. Стойкость к маслу МС-8п после выдержки в тех же условиях повысилась в 4,1 раза.

Таблица 4

Результаты механических испытаний полиуретана Витур ТМ и СТЭП после выдержки в топливе ТС-1 и масле МС-8п

Условия выдержки	Прочность при растяжении*, МПа	Относительное удлинение при разрыве*, %	Остаточная деформация после разрыва*, %	Твердость по Шору А, усл. ед.	Привес, % (СТП-595-328-98)
Витур ТМ					
В исходном состоянии	<u>22,0–26,0</u> 23,5	<u>560–640</u> 590	<u>88–108</u> 100	85	–
В топливе ТС-1 при 20°C в течение 100 ч	<u>17,3–22,2</u> 20,3	<u>520–640</u> 600	<u>92–124</u> 114	85	12,06
В масле МС-8п при 20°C в течение 100 ч	<u>24,9–28,9</u> 26,9	<u>620–680</u> 647	<u>100–112</u> 104	85	3,01
25% Витур ТМ+75% СКФ-32 (СТЭП)					
В исходном состоянии	<u>2,7–3,4</u> 3,1	<u>160–240</u> 196	<u>16–32</u> 23	71	–
В топливе ТС-1 при 20°C в течение 100 ч	<u>3,0–3,5</u> 3,3	<u>120–172</u> 144	<u>8–16</u> 13	67	3,18
В масле МС-8п при 20°C в течение 100 ч	<u>3,1–3,5</u> 3,3	<u>45–55</u> 50	<u>16–32</u> 24	68	0,75

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

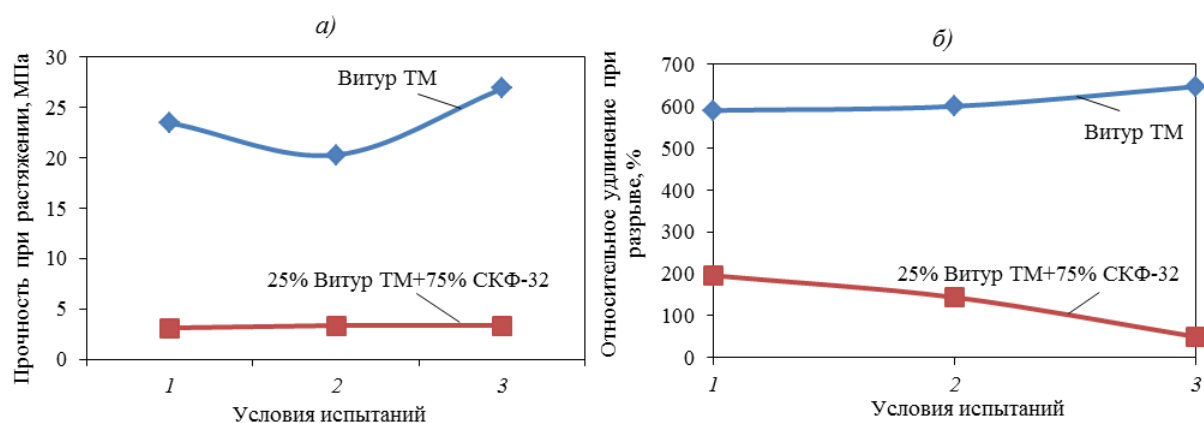


Рис. 2. Прочностные (а) и деформационные свойства (б) полиуретана Витур ТМ и фторсодержащей композиции СТЭП в исходном состоянии (1) и после выдержки в топливе ТС-1 (2) и масле МС-8п (3) при 20°С в течение 100 ч

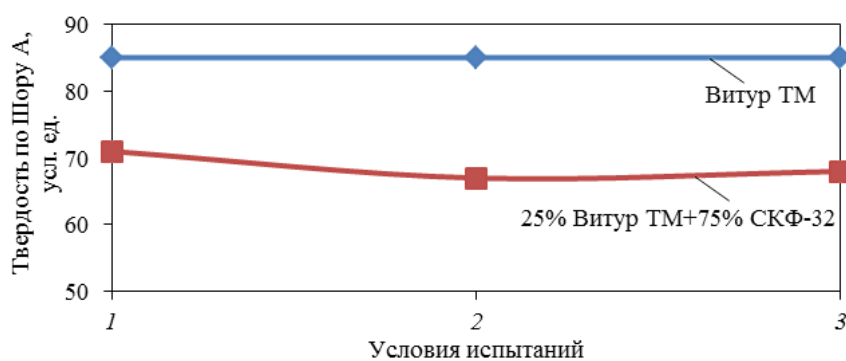


Рис. 3. Изменение твердости по Шору А полиуретана Витур ТМ и фторсодержащей композиции СТЭП в исходном состоянии (1) и после выдержки в топливе ТС-1 (2) и масле МС-8п (3) при 20°С в течение 100 ч

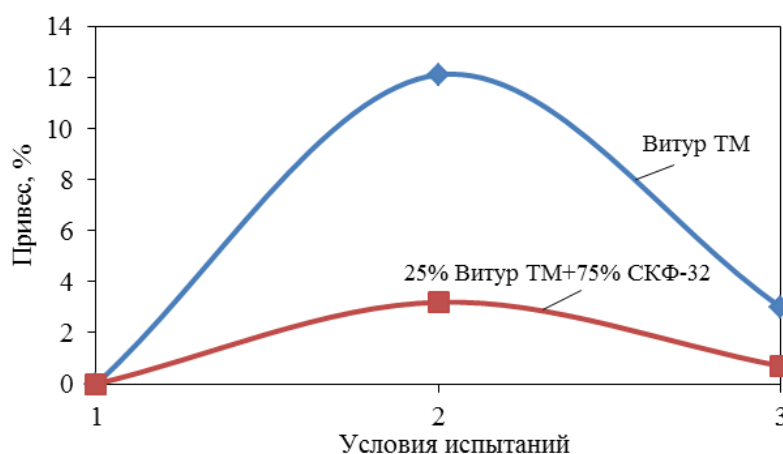


Рис. 4. Изменение массы полиуретана Витур ТМ и фторсодержащей композиции СТЭП в исходном состоянии (1) и после выдержки в топливе ТС-1 (2) и масле МС-8п (3) при 20°С в течение 100 ч

Таким образом, изготовленный способом экструзии смесевой термоэластопласт (СТЭП) из предварительно смешанных в бункере экструдера полиуретана Витур ТМ и фторкаучука обладает повышенной стойкостью к топливу ТС-1 и маслу МС-8п по сравнению с исходным полиуретаном Витур ТМ, что подтверждает факт совмещения исходных компонентов – полиуретана Витур ТМ и фторкаучука СКФ-32.

Сочетание таких свойств, как пониженная твердость, повышенная стойкость к топливу ТС-1 и маслу МС-8п, разработанного материала – наряду с невысоким уровнем прочностных и деформационных характеристик – позволит рекомендовать его для применения в качестве уплотнителей, манжет, прокладок и других изделий, не испытывающих силовых нагрузок.

Заключения

Исследованы способы совмещения термопластичного полиуретана Витур ТМ на основе простого полиэфира с фторкаучуками СКФ-32 и СКФ-264В/6: одно- и двухстадийной экструзией; с использованием вулканизирующих агентов для фторкаучуков и без них; с различными вариантами введения компонентов.

Показано, что при введении вулканизирующих систем (диольной и медон-комплекта) в систему «полиуретан+каучук СКФ» любым из рассматриваемых способов происходит снижение прочностных и деформационных свойств композиции. При этом наибольшее падение механических характеристик наблюдается у прессованных образцов (композиция 3), что является закономерным: при прессовании распределение компонентов происходит хуже, чем при экструзии и литье под давлением, за счет меньшего давления и отсутствия дополнительной стадии перемешивания.

На основании результатов испытаний технологических и физико-механических свойств композиций термоэластопластов (СТЭП) выбран оптимальный способ совмещения – двухстадийное экструдирование смеси исходных компонентов (композиция 6 на основе каучука СКФ-264В/6 и диольной вулканизирующей системы). В этом случае происходит наиболее полное совмещение компонентов при максимальном уровне физико-механических свойств полученного материала. Прочность при растяжении данной композиции повышается с 15,6 (при одностадийном экструдировании) до 20,1 МПа, относительное удлинение при растяжении увеличивается с 440 до 525% соответственно.

Показано, что при увеличении количества стадий экструдирования до трех (композиция 7) аналогичного эффекта не наблюдается вследствие влияния температурных и сдвиговых факторов.

Показана возможность получения композиции СТЭП с пониженной твердостью и повышенной стойкостью к топливу ТС-1 и маслу МС-8п путем смешения 25% полиуретана Витур ТМ и 75% фторкаучука СКФ-32 в бункере экструдера и их совмещения в расплаве.

Дана рекомендация по применению разработанной композиции в качестве уплотнителей, манжет, прокладок и других изделий, не испытывающих силовых нагрузок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.

4. Садова А.Н., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П. и др. Принципы управления качеством полимерной продукции. М.: КолосС, 2009. 319 с.
5. Краснов К.В., Чалая Н.М., Осипчик В.С. Некоторые аспекты модифицирования композиционных материалов на основе термоэластопластов органоглинами // Успехи химии. 2011. Т. 25. №3. С. 76–80.
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.
7. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. СПб.: Профессия, 2006. 346 с.
8. Сорокин А.Е., Афоничева О.В., Краснов А.П. и др. Влияние молекулярной массы и методов переработки на свойства полиарилата ДВ // Сб. тез. IX симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе, 2011. С. 156–157.
9. Петрова Г.Н., Старостина И.В., Румянцева Т.В., Сапего Ю.А. Эффективность повышения качества изделий из поликарбоната термообработкой // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №9 (57). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-6-6.
10. Кирин Б.С., Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Осипчик В.С. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты с улучшенными технологическими свойствами // Пластические массы. 2013. №9. С. 61–64.
11. Кирин Б.С., Тихонов Н.Н., Егоров В.Н. Исследования особенностей модификации поливинилхлорида продуктами маллеинизации полибутадиена // Пластические массы. 2010. №10. С. 24–28.
12. Сорокин А.Е., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н. Слоистые углепластики на термопластичной матрице нового поколения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №9. С. 10–17.
13. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2019).
14. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Успехи в химии химической технологии. 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.
15. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // Авиационные материалы и технологии 2014. №1. С. 25–29. DOI:10.18557/2071-9140-2014-0-1-25-29.
16. Абросимов А.П. Европейский рынок термопластичных эластомеров и современные тенденции // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. №3. С. 29–34.
17. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. М.: Наука, 2004. С. 5–12.
18. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2011. С. 39.
19. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Грязнов В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные эластомеры для замены резин // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 302–307.
20. Новокшионов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Оптимизация свойств маслостойких термопластичных эластомерных композиций // Пластические массы. 2009. №3. С. 24–27.
21. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2019).
22. Чайкун А.М., Наумов И.С., Петрова А.П. О возможности использования резин в Арктических условиях // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №5. С. 13–22.
23. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Елисеев О.А., Наумов И.С. Исследование изменения свойств серийных резин на основе различных каучуков в стандартизованных рабочих жидкостях // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 35–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-35-41.

24. Бузник В.М., Юрков Г.Ю. Применение фторполимерных материалов в трибологии: состояние и перспективы // Вопросы материаловедения. 2012. №4 (72). С. 133–148.
25. Нудельман З.Н. Фторкаучуки. Основы. Переработка. Применение. М.: Реклама-Мастер, 2006. 384 с.
26. Нудельман З.Н. Совмещение фторкаучуков с другими полимерами // Каучук и резина. 2006. №4. С. 27–37.
27. Methods of improving extrusion properties in an extrudate: pat. US 7008587; filed 10.08.04; publ. 07.03.06.
28. Materials with high benzo-, warm, wear resistance for electric cable covering: pat. 5258616; filed 13.03.92; publ. 08.10.93.
29. Composition based polyvinylidene fluoride: pat. JP 2765792; filed 09.02.93; publ. 18.06.98.
30. Харитонов А.П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию // Известия Академии наук. Сер.: Энергетика. 2008. №2. С. 149–159.
31. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // Металлы Евразии. 2017. №3. С. 2–6.
32. Тагер А.А., Блинов В.С. Термодинамическая совместимость полимеров // Успехи химии. 1987. Т. 56. №6. С. 1004–1023.
33. Zhen G., Xingyuan Z., Jiabing D. et al. Synthesis characterization and properties of a novel fluorinated polyurethane // European Polymer Journal. 2009. Vol. 45. No. 2. P. 530–536.
34. Способ получения ТЭП для изготовления конструкционных деталей с повышенными бензо- и маслостойкостью и термостойкостью: пат. 20455543 Рос. Федерация; заявл. 11.01.93; опубл. 10.10.95.
35. Method of preparing thermoelastoplastics: pat. US 2006/0293457; filed 27.06.05; publ. 28.12.06.