

Д. В. Русецкий, аспирант; Е. И. Щербина, профессор;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник

АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Acrylic rubbers – perspective grade of heat resistant polymers.

К современным уплотнительным резино-техническим изделиям предъявляются жесткие требования, одним из которых является их высокая температуро- и теплостойкость. Как правило, температуро- и теплостойкость изделия определяется типом используемого базового каучука. В качестве базового каучука при производстве уплотнений, предназначенных для работы в области высоких температур и масел, используют бутадиен-нитрильный каучук (БНК), акрилатный каучук (АК) и фторкаучук (ФК). Изделия на основе этих каучуков довольно сильно отличаются как температурами длительной и кратковременной эксплуатации, так и ценой (табл. 1) [1].

промышленного применения. Кроме того, для транспортного машиностроения (автомобилестроения и др.) практически не требуется такая высокая теплостойкость и температуростойкость, которую может обеспечить ФК. Поэтому целесообразно применять в качестве базового каучука акрилатный каучук – эластомер, при эксплуатации до 150°C по теплостойкости не уступающий ФК, но обладающий лучшим комплексом низкотемпературных свойств, и при этом значительно дешевле фторкаучука.

Известно, что первые акрилатные каучуки были синтезированы еще в 40-х годах прошлого столетия. Первым коммерческим акрилатным каучуком был гомополимер этилового эфира акриловой кислоты. Благодаря насыщенной полимерной цепи он обладал высокой теплостойкостью и маслостойкостью, однако отсутствие двойных связей в структуре делало его вулканизацию очень сложным и трудоемким процессом. По этой причине в макромолекулу акрилатных каучуков начали вводить виниловые мономеры, обеспечивающие способность каучука к вулканизации (табл. 2) [2].

В настоящее время наибольший объем изготавливаемых акрилатных каучуков имеют в своем составе вулканизационно-активные хлорсодержащие группировки. Первым хлорсодержащим акрилатным каучуком был сополимер этилакрилата и 2-хлорэтилвинилового эфира.

Однако из-за низкой вулканизационной активности первичных атомов хлора 2-хлорэтилвинилового эфира для вулканизации содержащих его акрилатных каучуков приходилось применять жесткие вулканизирующие системы.

Таблица 1

Сравнительная характеристика некоторых каучуков

Свойства	Бутадиен-нитрильный каучук	Акрилатный каучук	Фторкаучук
Температура длительной эксплуатации, °С	100	150	250
Температура кратковременной эксплуатации, °С	130	175	280
Сравнительная цена, цена БНК = 1	1	6	32

Из приведенных данных видно, что изделия на основе ФК характеризуются самой высокой температурой эксплуатации, однако высокая стоимость фторкаучука и трудности, связанные с вулканизацией этого каучука, являются существенным препятствием на пути его

Таблица 2

Некоторые виниловые мономеры, обеспечивающие вулканизацию акрилатных каучуков

Название мономера	Нитрил акриловой кислоты	2-хлорэтилвиниловый эфир	Аллилглицидиловый эфир	Винил-хлорацетат
Структурная формула	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$

Второе поколение хлорсодержащих вулканизационно-активных мономеров пришло с применением винилхлорацетата. Этот мономер имеет значительно более реактоспособный атом хлора, что позволяет использовать более мягкие вулканизирующие системы, такие как мыла жирных кислот – сера, бензоат аммония и тритиоциануриновая кислота. В СССР было налажено производство акрилатных каучуков с хлорсодержащими вулканизационно-активными мономерами, но применения в производстве резинотехнических изделий они не нашли. Это было связано с трудностями вулканизации, приготовления сырых резиновых смесей и отсутствием в то время спроса на резинотехнические изделия с высокими теплостойкими свойствами [1].

В настоящее время резко изменились технические требования к резинотехническим изделиям, и это послужило толчком к усовершенствованию технологии производства акрилатных каучуков. Новаторским подходом при производстве нового поколения акрилатных каучуков было введение двух обеспечивающих вулканизацию мономеров в основную цепь акрилатного каучука. Наиболее эффективным является применение сочетания хлорной – карбоксильной и эпоксидной – карбоксильной двойных систем мономеров, обеспечивающих вулканизацию. В качестве образца для исследования был использован каучук NuTemp 4053 EP фирмы Zeon Chemicals с хлорной – карбоксильной двойной системой мономеров, обеспечивающих вулканизацию.

Целью данного исследования является разработка режима смешения и вулканизации резиновых смесей на основе акрилатных каучуков нового поколения.

Физико-химические свойства акрилатного каучука нового поколения приведены в табл. 3 [2].

Анализ литературных данных показал, что для вулканизации акрилатных каучуков с двойными системами вулканизационно-активных мономеров, в частности хлорной – карбокси-

льной систем, используются такие вещества, как мыла жирных кислот, четвертичные аммониевые основания, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол, сера [3].

Нами для вулканизации каучука была использована вулканизирующая система, сочетающая ускоритель – четвертичное аммониевое основание (2–8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) – и сшивающий агент – мыло жирной кислоты (3–10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). Эта система, по нашему мнению, наиболее предпочтительна из-за стабильности сырых резиновых смесей и высокой скорости вулканизации при их применении.

Рецепт стандартной резиновой смеси на основе акрилатного каучука приведен в табл. 4.

Таблица 4
Рецепт стандартной резиновой смеси на основе акрилатного каучука

Ингредиент	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Акрилатный каучук	100
Активатор вулканизации – четвертичное аммониевое основание	6
Вулканизирующий агент – стеарат натрия	4
Наполнитель – технический углерод П-514	60
Диспергатор – стеариновая кислота	2

Изготовление образцов осуществляли на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков. Нами отработаны порядок ввода ингредиентов и время их смешения; результаты приведены в табл. 5.

Изготовление резиновых смесей начинали при температуре смесительных валков $20 \pm 1^\circ\text{C}$, величина зазора между валками вальцов во время работы составляла 1,5–2 мм, температура резиновой смеси в конце смешения была равна $60 \pm 2^\circ\text{C}$, трение вальцов – 1,27.

Физико-химические свойства акрилатного каучука

Таблица 3

Показатель	Значение	Структурная формула каучука
Среднечисленная молекулярная масса, тыс. ед.	980	<p>где R=C₂H₅ – этилакрилат; C₄H₉ – бутилакрилат; C₂H₅–O–CH₂ – метоксиэтилакрилат; C₂H₅–O–C₂H₄ – этоксиэтилакрилат</p>
Температура стеклования, °C	–40	
Вязкость по Муни при 100°C, усл. ед.	30	
Плотность, кг/м ³	1035	

Таблица 5

**Режим смешения резиновой смеси
на основе акрилатного каучука**

Порядок введения и наименование ингредиентов	На какой минуте вводится	Сколько минут вводится
Каучук	0	1
1/3 технического углерода	2	1
1/3 технического углерода	3	1
1/3 технического углерода	4	3
Стеариновая кислота	7	2
Четвертичное аммониевое основание	9	2
Стеарат натрия	11	1
Общее время смешения	12	

Режим вулканизации разработан исходя из анализа кинетики вулканизации, проведенного на реометре «Монсанто». Вулканизацию осуществляли в две стадии:

- Первую стадию вулканизации проводили в гидравлическом прессе в пресс-формах при температуре $150 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Охлаждали образцы после вулканизации под давлением до комнатной температуры.

- В торую стадию вулканизации – термостатирование вулканизованных изделий – осуществляли в термошкафах при температуре $130 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 8 ч и $170 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Образцы испытывали по методикам ГОСТ:

- упруго-прочностные свойства при растяжении (относительное удлинение при разрыве, относительное остаточное удлинение, условная прочность при растяжении) – по ГОСТ 270-75;

- твердость по Шору А – по ГОСТ 263-75;

- стойкость к старению под действием статической деформации сжатия (относительная остаточная деформация сжатия) – по ГОСТ 9.029-74.

Результаты приведены в табл. 6.

Из представленных данных видно, что применение акрилатного каучука NuTemp 4053EP позволяет получать резины со сбалансированным комплексом свойств без проведения дополнительной стадии вулканизации. Невысокий уровень прочностных свойств компенсируется достаточно высокой термостойкостью, которую оценивали с помощью показателя относительной остаточной деформации сжатия.

По комплексу физико-механических показателей можно судить о том, что для достижения оптимума вулканизации достаточно проведения первой стадии вулканизации. Это очень

важно при производстве резинотехнических изделий, поскольку позволяет уменьшить производственный цикл и снизить себестоимость продукции. Проведение второй стадии вулканизации – термостатирования – целесообразно при производстве ответственных изделий, так как при этом происходит перестройка поперечных вулканизационных связей, приводящая к стабилизации структуры вулканизата, что видно по уменьшению показателя относительной остаточной деформации сжатия. Также стоит отметить то, что более целесообразно проведение термостатирования при больших температурах в течение меньшего времени.

Таблица 6

Физико-механические показатели

Показатели	Термостатирование:		
	Без термостатирования	$130 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 8 ч	$170 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч
Условная прочность при растяжении, МПа	10,1	10,6	10,6
Относительное удлинение при разрыве, %	150	140	140
Относительное остаточное удлинение, %	5	0	0
Твердость по Шору А, усл. ед.	54	56	55
Относительная остаточная деформация сжатия (150×24 ч), %	39,5	31,3	24,8

Таким образом, отработаны режимы смешения ингредиентов и вулканизации резиновых смесей на основе акрилатного каучука нового поколения, которые показали, что можно получать резины, обладающие комплексом свойств, достаточных для изготовления термостойких резин, без проведения термостатирования.

Литература

1. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
2. Werner Hofman. Rubber technology handbook. – Munich.: Oxford Univ. Press, 1989. – 611 с.
3. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.