



УДК 621.315.616.7

**ОСОБЕННОСТИ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН  
НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ**

А.М. Чайкун

О.А. Елисеев

И.С. Наумов

М.А. Венедиктова

**Декабрь 2013**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,  
№12, 2013 г.

*А.М. Чайкун, О.А. Елисеев, И.С. Наумов, М.А. Венедиктова*

## **ОСОБЕННОСТИ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ**

*Представлены особенности применения морозостойких резин на основе различных каучуков в авиации и космонавтике. При эксплуатации низкотемпературных резин в изделиях для авиации и космонавтики требуются – наряду с высокими упругодеформационными характеристиками – сочетание морозостойкости с высокой озono- и атмосферостойкостью, работоспособность во всепогодных условиях, а ряде случаев необходима и стойкость к воздействию агрессивных сред. Систематизированы особенности применения морозостойких резин, используемых в авиации и космонавтике, на основе каучуков различных типов. В проведенном исследовании определены факторы, влияющие на морозостойкость резин, изготовленных из полярных и неполярных каучуков. Выявленные в работе закономерности позволяют в максимальной степени прогнозировать свойства морозостойких резин на основе различных каучуков.*

**Ключевые слова:** морозостойкость, резины, каучуки.

*A.M. Chaykun, O.A. Eliseev, I.S. Naumov, M.A. Venediktova*

## **FEATURES OF COLD-RESISTANT CURING RUBBER COMPOUNDS ON THE BASIS OF DIFFERENT RUBBERS**

*In article features of application of cold-resistant curing rubbers compounds on the basis of different rubbers in aircraft and astronautics are provided.*

*At operation of low-temperature rubbers in products for aircraft and astronautics it is required along with high it is elastic-deformation characteristics and combination of frost resistance with high ozone and resistant to atmosphere influence, operation in all-weather conditions, and number of cases, resistance to influence of hostile environment is necessary also. In provided article features of application of the cold-resistant rubbers used in aircraft and astronautics are systematized, on basis interest to systematize*

*features of application of the cold-resistant rubbers used in aircraft and astronautics, on the basis of different rubbers interest to systematize features of application of the cold-resistant rubbers used in aircraft and astronautics, on the basis of rubbers of different types. In the carried-out research the factors defining frost resistance of rubbers, the made from polar and unipolar rubbers are defined. The patterns revealed in work allow to predict in the maximum degree properties of cold-resistant curing rubber compounds on the basis of different rubbers).*

**Keywords:** *rubber, rubber compounds, cold resistance.*

Морозостойкие резины широко применяются в различных областях техники [1–9]. Особенностью работы низкотемпературных резин в области авиации и космонавтики является сочетание морозостойкости с высокой озоно- и атмосферостойкостью, эксплуатацией во всепогодных условиях, а в ряде случаев необходима и стойкость к воздействию агрессивных сред. Влияние различных рецептурных и технологических факторов на свойства морозостойких резин рассмотрены в работе [10].

Представляет интерес систематизация особенности применения используемых в авиации и космонавтике морозостойких резин на основе различных каучуков [11–22].

**Резины на основе неполярных каучуков.** Число каучуков, резины из которых могут надежно эксплуатироваться при температурах  $-50\div-60^{\circ}\text{C}$ , ограничено. Наиболее морозостойким каучуком общего назначения является некристаллизующийся каучук СКМС-10. Резины из него работоспособны при температурах до  $-70^{\circ}\text{C}$ , однако их использование затруднено из-за неудовлетворительных технологических свойств каучука вследствие его жесткости. Некристаллизующийся бутадиен-стирольный каучук (БСК) растворной полимеризации марки ДССК-18 также обеспечивает высокую морозостойкость и не требует термопластикации, однако его промышленный выпуск в настоящее время осуществляется в ограниченном количестве.

Перспективным каучуком для работы в условиях Арктики является синтетический пропиленоксидный каучук (СКПО), который имеет низкую температуру стеклования  $T_c$  ( $-74^{\circ}\text{C}$ ), малую склонность к кристаллизации и высокий коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению  $K_v=0,63$  (при  $-50^{\circ}\text{C}$ ).

Следует отметить, что применение резин на основе неполярных каучуков общего назначения в авиации и космонавтике ограничено их низкой атмосферо- и озоностойкостью.

**Резины на основе фторкаучуков.** Резины на основе фторкаучуков не являются

морозостойкими вследствие отсутствия двойных связей в главной цепи и наличия полярных фторсодержащих групп в боковой цепи. Однако они необходимы для экстремальных условий авиации и космонавтики, когда требуется высокая масло- и топливостойкость, а также устойчивость к воздействию высокого давления. Относительно морозостойки каучуки СКФ-260, СКФ-260В и СКФ-260 МПАН. Серийно выпускаются резиновые смеси на основе фторкаучуков 51-1742 и 51-1780, работоспособные при температуре до  $-40^{\circ}\text{C}$ .

**Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК).** Морозостойкость резин на основе сульфонатных нитрильных каучуков (СКН) определяется содержанием нитрила акриловой кислоты. С увеличением его содержания морозостойкость резин падает. При этом чем ниже температура  $T_c$ , тем хуже маслостойкость каучука и резин на его основе. Из производимых в России БНК наилучшую морозостойкость имеет каучук СКН-18 и заменивший его БНКС-18. Однако при замене эмульгатора при переходе от сульфонатного каучука (СКН) к парафинатному (БНКС) морозостойкость ряда резин снижается. Это связано не с ухудшением низкотемпературных свойств самого каучука, а с изменением структуры вулканизата в присутствии эмульгатора. Введение пластификаторов является эффективным способом повышения морозостойкости БНК. В зависимости от содержания и типа пластификатора минимальная рабочая температура резин из СКН составляет:

Марка резины	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$
СКН-18, БНКС-18 .....	$-45 \div -55$
СКН-26, БНКС-26 .....	$-40 \div -50$
СКН-40, БНКС-40 .....	$-10 \div -30$ .

Наиболее морозостойкими (работоспособны – до  $-55^{\circ}\text{C}$ ) являются серийные резины следующих марок: В-14-1, 7-В-14-1, 7130, 7-7130, 51-1666-2, ИРП-1353, ИРП-1352, 51-1668, 51-1683, 98-1, 4326-1 НТА, 57-037, ИРП-1078.

**Резины на основе этилен-пропиленовых каучуков (СКЭП).** Морозостойкость резин на основе тройного каучука (СКЭПТ) определяется происходящими процессами микрокристаллизации, скорость и степень которых тем меньше, чем выше содержание пропилена. Для получения морозостойких резин предпочтительнее выбирать каучуки с высоким содержанием пропиленовых звеньев и относительно невысокой молекулярной массой. Пластификаторами резин на основе каучуков СКЭП и СКЭПТ служат насыщенные соединения, такие как парафиновые и минеральные масла. В смесях на основе СКЭПТ применяют вулканизирующие пластификаторы – низкомолекулярные полибута-

диены с высоким содержанием винильных соединений и без функциональных концевых групп. На основе морозостойких смесей СКЭП и СКЭПТ, работоспособных в интервале температур от  $-50$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ , получают серийные резины марок: ИРП-1375, ИРП-1376, ИРП-1377, 51-1481, 51-1524, 51-5015, ПС-04, 57-7018, 9123, 6235, 2682, 18-429.

**Резины на основе силоксановых каучуков.** Важнейшим преимуществом резин на основе силоксановых каучуков является возможность длительной эксплуатации в очень широком интервале температур: от  $-50\div-55$  до  $250\text{--}270^{\circ}\text{C}$  (кратковременно – до  $300\text{--}330^{\circ}\text{C}$ ), морозостойких композиций – от  $-80$  до  $-90^{\circ}\text{C}$ , а также стойкость к воздействию озона, влаги, УФ-излучения. Макромолекулы полиорганосилоксанов имеют форму спиралей, что обеспечивает высокую сегментальную подвижность, следствием чего являются низкие значения температуры  $T_c$ . В то же время большая гибкость цепей и регулярность строения полисилоксанов приводят к высокой способности к кристаллизации при низких температурах. Характерной особенностью этих каучуков является повышенная способность к кристаллизации при увеличении плотности пространственной сетки до определенного предела, зависящего от типа и содержания наполнителя, а также антиструктурирующей добавки. Таким образом, морозостойкость резин на основе силоксановых каучуков полностью определяется процессами стеклования и кристаллизации каучука. Средства рецептурного управления морозостойкостью резин для данных каучуков практически отсутствуют. Высокая скорость кристаллизации полисилоксанов приводит к тому, что даже кратковременная их морозостойкость определяется не стеклованием, а кристаллизацией. Наиболее морозостойки (сохраняют эластичность до температур  $-80\div-90^{\circ}\text{C}$ ) резины на основе каучука СКТЭ-30, содержащие этильные звенья, а также СКТФВ-2101 и СКФВ-2103, содержащие 8–10% (мольн.) дифенилсилоксановых звеньев. Для изготовления резиновых деталей, которые должны эксплуатироваться до температур  $-55\div-60^{\circ}\text{C}$ , используют резины следующих марок: ИРП-1265, ИРП-1266, ИРП-1267, ИРП-1338, ИРП-1354, ИРП-1401. При необходимости продолжительной эксплуатации деталей следует проверять их длительную морозостойкость.

**Резины на основе фторсилоксановых каучуков.** Особый интерес с точки зрения морозостойкости представляют резины на основе каучука СКФТ-50. При температуре  $-90^{\circ}\text{C}$  они не кристаллизуются и не требуют введения пластификаторов, улучшающих морозостойкость, т. е. они не теряют морозостойкость при длительной эксплуатации. Менее работоспособны резины из каучука СКФТ-100. Их рекомендуется использовать при температурах до  $-50^{\circ}\text{C}$ , и закономерности поведения таких резин при низких

температурах аналогичны закономерностям их поведения при микрокристаллизации. Все свойства резин на основе фторсилоксановых каучуков находятся в прямой зависимости от содержания в них трифторпропильных звеньев, связанных с атомом кремния. Однако увеличение содержания трифторпропильных звеньев, обеспечивающее работоспособность резин в жидких углеводородных средах, значительно снижает морозостойкость резин. У них линейно возрастает  $T_c$  с увеличением содержания этих звеньев. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению  $K_v$  резин на основе каучуков СКФТ-50 и СКТФТ-100 при  $-50^\circ\text{C}$  составляет 0,6 и 0,2 соответственно. Несмотря на это, резины на основе фторсилоксановых каучуков являются наиболее морозостойкими материалами для эксплуатации в топливах и других углеводородных средах. На основе фторсилоксановых каучуков производятся серийные резины марок 51-1434 (температура эксплуатации:  $-50\div-55^\circ\text{C}$ ), 51-1570 и 51-1749 (температура эксплуатации:  $-70^\circ\text{C}$ ). Выпускаются также резины марок: ФС-55-1 и ФС-55-2, предназначенные для работы при  $-60^\circ\text{C}$ ; ФС-55 и ФС-55-3 – для работы при  $-55^\circ\text{C}$ . При необходимости продолжительной эксплуатации деталей из резин на основе каучука СКТФТ-100 следует проверять их длительную морозостойкость.

Проведенный анализ показал, что морозостойкость резин зависит, прежде всего, от типа применяемых для их изготовления каучуков (полярные и неполярные). Морозостойкость резин на основе неполярных каучуков определяется главным образом скоростью кристаллизации при отрицательных температурах. Морозостойкость резин из полярных каучуков – типом и содержанием полярных групп, а также их положением в структуре полимерной цепи. Ингредиенты резиновых смесей, такие как наполнители, пластификаторы, компоненты вулканизирующей системы, во многом влияют на морозостойкость резин [10]. Таким образом, выявленные в работе закономерности позволяют в максимальной степени прогнозировать свойства морозостойких резин на основе различных каучуков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика: В 2 ч. М.: ООО «Техинформ». 2012. 1385 с.
2. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО «ПИФ РИАС». 2007. 383 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.

5. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.
6. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
7. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине. М.: Химия. 1989. 400 с.
8. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. /Под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 620 с.
9. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 637 с.
10. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур морозостойких резин //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 53–55.
11. Говорова О.А., Вишницкий А.С., Чубарова Г.В., Морозов Ю.Л. Разработка атмосферостойких резин с улучшенными низкотемпературными и адгезионными свойствами //Каучук и резина. 1999. №2. С. 18–20.
12. Маскулюинате О.Е., Морозов Ю.Л., Сухинин Н.С. и др. Влияние способа введения пластификатора на свойства парафинатных каучуков БНКС и стандартные резины на их основе //Каучук и резина. 2006. №3. С. 14–17.
13. Петрова Н.Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата //Каучук и резина. 2005. №6. С. 27–29.
14. Петрова Н.Н., Портнягина В.В. Резины на основе смесей пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена //Каучук и резина. 2007. №4. С. 8–11.
15. Кучерский А.М., Вараксин М.Е., Глейзер Л.Б. Влияние плотности сшивания резин на их морозостойкость //Каучук и резина. 1987. №11. С. 18–20.
16. Кузнецова О.В., Донской А.А., Маркин Э.А. Резины на основе фторсилоксановых эластомеров: Состояние и перспективы развития //Каучук и резина. 2007. №3. С. 37–43.
17. Чайкун А.М., Наумов И.С., Елисеев О.А. Фторсилоксановые резины: некоторые аспекты применения //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 35–36.
18. Анисимов Б.Ю., Дыбман А.С., Имянитов Л.С., Поляков С.А. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков //Каучук и резина. 2007. №2. С. 32–38.

19. Корнев Ю.В., Яновский Ю.Г., Бойко О.В. и др. Нанодисперсный минерал шунгит – новый усиливающий наполнитель для эластомерных композиций //Промышленное производство и использование эластомеров. 2011. №4. С. 36–41.
20. Петрова Н.Н., Портнягина В.В. Морозостойкие резины нового поколения /В сб. трудов Международной науч.-технич. конф. «Форум горняков – 2012». Днепропетровск. 2012. С. 219–226.
21. Крюкова А.Б., Кузнецова М.Н., Канаузова А.А., Аматаина Т.С., Митина Е.Л., Врачева Р.А. Сравнительные свойства резин на основе этилен-пропиленовых каучуков отечественного и зарубежного производства для применения в авиационной технике /В сб. трудов II Всероссийской науч.-технич. конф. «Каучук и резина – 2010». М. 2010. С. 363–364.
22. Шуваева А.В. Резинотканевые мембранные материалы на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков: Автореф. дис. к.т.н. М. 2011. 23 с.
23. Котова С.В., Михайлов С.И., Фомина А.А. Особенности современного рынка бутадиен-нитрильных каучуков //Каучук и резина. 2012. №6. С. 33–35.

#### Reference list

1. Bol'shoy spravochnik rezinschika [Great handbook of rubber workers]: V 2 ch. M.: ООО «Tehinform». 2012. 1385 s.
2. Nudel'man Z.N. Ftorkauchuki: osnovy, pererabotka, primeneniye [Fluoroelastomers: Fundamentals. Processing. Applications]. M.: ООО «PIF RIAS». 2007. 383 s.
3. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologiy ih pererabotki do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
4. Kablov E.N. Himiya v aviatsionnom materialovedenii [Chemistry in the aviation materials science] //Rossiyskiy himicheskiy zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
5. Eliseev O.A., Krasnov L.L., Zaytseva E.I., Savenkova A.V. Razrabotka i modifitsirovaniye elastomernykh materialov dlya primeneniya vo vseklimaticheskikh usloviyakh [Development and Modification of Elastomeric Materials for Application under All-Climatic Conditions] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 309–314.
6. Graschenkov D.V., Chursova L.V. Strategiya razvitiya kompozitsionnykh i funktsional'nykh materialov [Development strategy of composite and functional materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.

7. Mahlis F.A., Fedyukin D.L. Terminologicheskii spravochnik po rezine [Terminological handbook of rubber]. M.: Himiya. 1989. 400 s.
8. Tehnologiya reziny: Retsepturostroenie i ispytaniya [Rubber technology: Compounding and testing]: Per. s angl. /Pod red. Dzh.S. Dika. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2010. 620 s.
9. Shveytser F.A. Korroziya plastmass i rezin [Corrosion of plastics and rubbers]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2010. 637 s.
10. Chaykun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Osobennosti postroeniya retseptur morozostoykih rezin [Compounding principles in the field of frost-resistant rubbers] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2013. №3. S. 53–55.
11. Govorova O.A., Vishnitskiy A.S., Chubarova G.V., Morozov Yu.L. Razrabotka atmosferostoykih rezin s uluchshennymi nizkotemperaturnymi i adgezionnymi svoystvami [Development of weather-resistant rubbers with improved low-temperature and adhesion properties] //Kauchuk i rezina. 1999. №2. S. 18–20.
12. Maskulyuinate O.E., Morozov Yu.L., Suhinin N.S. i dr. Vliyanie sposoba vvedeniya plastifikatora na svoystva parafinatnyh kauchukov BNKS i standartnye reziny na ih osnove [An influence of the plasticizing method on properties of paraffinate butadiene-nitrile raw rubbers and standard rubbers based on them] //Kauchuk i rezina. 2006. №3. S. 14–17.
13. Petrova N.N. Osobennosti sozdaniya rezin uplotnitel'nogo naznacheniya dlya ekspluatatsii v usloviyah holodnogo klimata [Features of the production of seal-purpose rubbers for operation under cold weather conditions] //Kauchuk i rezina. 2005. №6. S. 27–29.
14. Petrova N.N., Portnyagina V.V. Reziny na osnove smesey propilenoksidnogo kauchuka i politetraftoretilena [Rubbers based on mixtures of propylene oxide rubber and polytetrafluorethylene] //Kauchuk i rezina. 2007. №4. S. 8–11.
15. Kucherskiy A.M., Varaksin M.E., Gleyzer L.B. Vliyanie plotnosti sshivaniya rezin na ih morozostoykost' [An effect of rubber crosslink density on their frost resistance] //Kauchuk i rezina. 1987. №11. S. 18–20.
16. Kuznetsova O.V., Donskoy A.A., Markin E.A. Reziny na osnove ftorsiloksanovykh elastomerov: Sostoyanie i perspektivy razvitiya [Rubbers based on fluoro-silicone elastomers: Current state and development trends] //Kauchuk i rezina. 2007. №3. S. 37–43.
17. Chaykun A.M., Naumov I.S., Eliseev O.A. Ftorsiloksanovye reziny: nekotorye aspekty primeneniya [Fluoro-silicone rubbers: some aspects of application] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2013. №2. S. 35–36.

18. Anisimov B.Yu., Dybman A.S., Imyanitov L.S., Polyakov S.A. Gidrirovanie butadien-nitril'nyh kauchukov [Hydrogenation of nitrile butadiene rubbers] //Kauchuk i rezina. 2007. №2. S. 32–38.
19. Kornev Yu.V., Yanovskiy Yu.G., Boyko O.V. i dr. Nanodispersnyj mineral shungit – novyj usilivayuschiy napolnitel' dlya elastomernyh kompozitsiy [Nanodispersed mineral shungite is a new reinforcing filler for elastomeric compositions] //Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. 2011. №4. S. 36–41.
20. Petrova N.N., Portnyagina V.V. Morozostoykie reziny novogo pokoleniya [Frost-resistant rubbers of new generation] /V sb. trudov Mezhdunarodnoy nauch.-tehnich. konf. «Forum gornyakov–2012». Dnepropetrovsk. 2012. S. 219–226.
21. Kryukova A.B., Kuznetsova M.N., Kanauzova A.A., Amatina T.S., Mitina E.L., Vracheva R.A. Sravnitel'nye svoystva rezin na osnove etilen-propilenovyh kauchukov oteche-stvennogo i zarubezhnogo proizvodstva dlya primeneniya v aviatsionnoy tehnikе [Comparative properties of rubbers based on ethylene-propylene raw rubbers of domestic and foreign production for the use in aeronautical engineering] /V sb. trudov II Vserossiyskoy nauch.-tehnich. konf. «Kauchuk i rezina–2010». M. 2010. S. 363–364.
22. Shuvaeva A.V. Rezinotkanevye membrannye materialy na osnove gidrirovannyh butadien-nitril'nyh kauchukov [Rubber-fabric membrane materials based on hydrogenated nitrile butadiene rubbers]: Avtoref. dis. k.t.n. M. 2011. 23 s.
23. Kotova S.V., Mihaylov S.I., Fomina A.A. Osobennosti sovremennogo rynka butadien-nitril'nyh kauchukov [Features of the modern market of nitrile butadiene rubbers] //Kauchuk i rezina. 2012. №6. S. 33–35.