

УДК 678.4

*Е.В. Алифанов<sup>1</sup>, А.М. Чайкун<sup>1</sup>, И.С. Наумов<sup>1</sup>, О.А. Елисеев<sup>1</sup>*

## ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6

*Рассмотрены эластомерные материалы с повышенной теплостойкостью. Показаны особенности подбора эластомеров для высокотемпературных уплотнителей. Даны характеристики теплостойкости резин различных типов. Описаны основные типы теплостойких каучуков и резин, особенности их применения. Представлены сравнительные характеристики отечественных теплостойких резин массового применения. Даны сведения о современных тенденциях и разработках в области создания теплостойких материалов.*

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

*The main types of heat-resisting rubbers and fields of their application are described. Features of selection of elastomers for high-temperature sealants are shown. Thermal stability characteristics of rubbers of different types are given. Comparative characteristics of domestic heat-resistant rubbers of mass application are given. Information on the modern trends and developments in the field of creation of heat-resistant materials is provided.*

**Keywords:** rubber, heat resistance.

<sup>1</sup>Федеральное 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

Развитие авиационной промышленности диктует необходимость применения материалов с повышенным комплексом свойств. Современная тенденция к увеличению температуры эксплуатации элементов двигателя определяет требования по термостойкости к материалам, применяемым в силовых установках [1–5]. Уплотнительные элементы являются неотъемлемой частью конструкций, в том числе авиационной и космической техники. Часто именно уплотнения определяют качественные показатели машин, а также допустимые условия их применения. Неверный выбор уплотнений или их низкое качество и неправильная эксплуатация могут привести к отклонениям показателей работы машин, снижению их надежности, большим экономическим потерям. Эластомерные материалы ввиду уникальности их свойств нашли широкое применение в качестве уплотнений различных видов соединений. В данной статье рассмотрены эластомерные материалы повышенной термостойкости, описаны их основные виды, а также специфика их эксплуатации в качестве высокотемпературных уплотнений.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.2. «Эластомерные уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Теплостойкость применительно к эластомерным материалам

Теплостойкость – это свойство материала сохранять свои свойства при воздействии высоких температур в течение длительного времени. Под действием высоких температур значительно ускоряются процессы термического и термоокислительного старе-

ния и прочие разрушающие полимерный материал процессы. Стойкость материалов к таким воздействиям определяется в основном природой полимера. В работе [6] представлен ряд каучуков специального назначения по мере возрастания их термостойкости: бутадиен-нитрильный каучук, этиленпропилендиеновый каучук, фторсилоксановый каучук, фторкаучук, силоксановый каучук. Необходимо указать на то, что в настоящее время выпускается большая номенклатура каждого из типов указанных полимеров, свойства которых могут значительно отличаться в зависимости от конкретной марки.

Температурный предел эксплуатации уплотнительных материалов определяется исходя из требований к элементам конструкции. При выборе соответствующего материала уплотнений необходимо учитывать максимальную рабочую температуру, а также продолжительность воздействия повышенных температур в общем эксплуатационном цикле – так, для изделий в ракетостроении воздействие экстремально высоких температур может составлять лишь несколько минут. Кроме того, определяющим фактором является рабочая среда. Например, если температура эксплуатации не превышает 150°C, можно без труда подобрать недорогое и надежное уплотнение на основе этиленпропиленового каучука для материала, который эксплуатируется на воздухе или в среде полярных жидкостей [7] или на основе широкого ассортимента бутадиен-нитрильных каучуков для материала, который находится в контакте с маслами, топливами или другими неполярными средами.

### Эластомеры с повышенной термостойкостью

Существует ряд эластомеров, резины на основе которых могут эксплуатироваться длительное время при температурах, превышающих 200°C. К таким полимерам относятся фторкаучуки, фторсилоксановые и силоксановые каучуки.

#### Фторполимеры

В широком смысле к фторкаучукам (ФК) относят эластомеры, в макромолекулах которых присутствуют атомы фтора. Они делятся на карбоцепные, основная молекулярная цепь которых состоит только из атомов углерода, и гетероцепные, основная молекулярная цепь которых состоит из атомов различной природы [8]. Фторсилоксановые каучуки относятся ко второй группе.

Высокую термическую и химическую стабильность карбоцепным фторполимерам придает атом фтора, замещающий атом водорода в алифатической углеродной цепи. Свойства фторкаучуков также зависят от внутриатомных и межмолекулярных сил, размеров молекул и пространственных (стерических) факторов.

Энергия связи С–F (от 394 до 504 кДж/моль) существенно выше энергии связи С–С (336 кДж/моль) в углеводородах. Кроме того, энергия связи между фторированными атомами углерода также повышается до 356 кДж/моль в перфторуглеродах и до 377 кДж/моль – в политетрафторэтилене [9].

Свойства выпускаемых в промышленности резин на основе фторкаучука, рекомендованных для авиации, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства резин на основе фторкаучуков

Свойства	Значения свойств резин марок		
	ИРП-1316	ИРП-1287	51-1742
Верхний температурный предел работоспособности, °С	200	250	250
Условная прочность при растяжении, МПа (ГОСТ 270–75)	16,7	13,2	11,5
Относительное удлинение при разрыве, % (ГОСТ 270–75)	70	130	120
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263–75)	80–90	74–84	72–82

Данный вид полимеров обладает высокими антифрикционными свойствами и рекомендован к использованию для герметизации подвижных соединений. К недостаткам указанных типов каучуков можно отнести значительное снижение прочностных свойств резин при нагревании из-за разрушения водородных связей между макромолекулами, а также тот факт, что термическое разложение фторкаучуков активно протекает в интервале температур от 310 до 370°C.

### Перфторкаучуки

Перфторкаучуки (ПФК) представляют собой полностью фторированные каучуки, не содержащие атомов водорода. Это уникальный материал, сочетающий химическую стойкость политетрафторэтилена (ПТФЭ) и эластичность ФК. Его можно рассматривать как эластичный аналог ПТФЭ. Эластомеры из них могут эксплуатироваться в агрессивных средах до температуры 350°C.

Перфторкаучуки выпускаются ФГУП «НИИСК» под маркой Неофтон, а также рядом ведущих зарубежных фирм – компанией DuPont под маркой Kalrez, фирмой Dalkin Industries – Dai-EL Perfluoro, фирмой Solvay – Tecnoflon, фирмой Parker – Parofluor.

Свойства отечественного каучука Неофтон приведены в табл. 2 [10, Т. 1, С. 313–314].

Таблица 2

Свойства каучука Неофтон и резин на его основе

Свойства	Значения свойств
Внешний вид	Крошка от белого до серого и бежевого цвета
Содержание фтора, % (по массе)	70–73
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2000–2030
Потеря массы при 120°C за 24 ч, % (не более)	0,5
Вязкость по Муни (ротор МБ 1+10 при 100°C), ед.	60–70
Температура стеклования, °C	-10
Молекулярно-массовое распределение	100000–1000000
Коэффициент полидисперсности	1–4
Газопроницаемость по азоту при 20°C, м <sup>3</sup> /(с·Па)	1019
Растворимость	В гексафторбензоле, октафтортолуоле
<b>Свойства вулканизатов</b>	
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	5–10
Условная прочность при растяжении, МПа	13–19
Относительное удлинение при разрыве, %	120–180
Остаточная деформация сжатия (на 20%), %, накопленная за 24 ч при температуре, °C:	
300	35–45
250	20–35
Твердость по Шору А, усл. ед.	73–80

Свойства резин на основе каучука Kalrez приведены в табл. 3 [10, Т. 1, С. 313–315].

Таблица 3

Свойства резин на основе различных марок каучука Kalrez

Свойства	Значения свойств каучука Kalrez марки						
	7075	4079	6375	1050 LF	1058	3018	2035
Твердость по Шору А, усл. ед. (интервал ±5)	75	75	75	82	65	91	85
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	7,6	7,2	7,2	12,4	4,7	16,9	8,6
Условная прочность при растяжении, МПа	17,9	16,9	15,1	18,6	9,0	21,7	17,2
Относительное удлинение при разрыве, %	160	150	160	125	180	125	150
Остаточная деформация сжатия, накопленная за 70 ч при 204°C, %	12	25	30	35	40	35	25
Температура хрупкости, °C	–	-50	–	-41	-40	-37	-54

Недостатками резин на основе фторкаучуков являются серьезные технологические трудности, возникающие при изготовлении из них изделий, большой процент брака, высокая стоимость (до 5000 долл. США за 1 кг каучука). Кроме того, резины на основе ПФК имеют высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), поэтому при температурах  $\sim 250^\circ\text{C}$  уплотнительные детали из них, такие как кольца круглого сечения, выдавливаются в уплотняющий зазор. Это приводит к сокращению срока службы изделий и снижению уплотняющей способности.

Во ФГУП «НИИСК им. С.В. Лебедева» продолжаются разработки перспективных фторполимеров [10, Т. 1, С. 294–313; 11], при этом расширяется перечень ценных эксплуатационных свойств – например, стойкость к дезактивирующим растворам, а следовательно, способность к дезактивации.

Продолжается также поиск модификаторов, способных улучшать термостойкость фторкаучуков. Известно, что существенную роль в этом направлении играет подбор вулканизирующего агента [8, С. 85–169; 10, Т. 1, С. 660–666]. Так в работе [12] показано положительное влияние новых фторсодержащих пероксидных вулканизирующих систем для резин на основе СКФ-32 по сравнению с традиционно применяемыми пероксидами, такими как пероксид бензоила.

**Фторсилоксановые каучуки** относятся к гетероцепным фторэластомерам – это силоксановые эластомеры, в которых в ряде звеньев в качестве заместителей у атома кремния выступают фторсодержащие углеводороды. Эти звенья обеспечивают устойчивость резин на основе этого каучука к углеводородным средам, диметилсилоксановые звенья – морозостойкость, а наличие винильных групп придает каучуку способность к вулканизации органическими пероксидами. В зависимости от марки каучука содержание фторсодержащих и диметилсилоксановых звеньев варьируется, что оказывает влияние на их эксплуатационные характеристики. Чем больше в каучуке фторсилоксановых звеньев, тем выше устойчивость резин на их основе к неполярным углеводородам [8, 13].

По своей теплостойкости фторсилоксановые каучуки уступают как карбоцепным фторкаучукам, так и обычным силоксанам. Их применение обосновано, когда к материалу предъявляются совместные требования по высокой морозостойкости и топливостойкости.

#### **Силоксановые каучуки**

Максимальной теплостойкостью из эластомерных материалов обладают силоксановые каучуки, что обуславливается природой их химических связей основной молекулярной цепи полимера. Так, энергия связи Si–O в кремнийорганических полимерах составляет 450 кДж/моль, в то время как энергия связи фторированных атомов углерода во фторкаучуках лишь 356 кДж/моль [14].

Силоксановые каучуки представляют собой высокомолекулярные кремнийорганические соединения, которые получают поликонденсацией силандиолов. По внешнему виду они похожи на растекающуюся прозрачную легкодеформируемую массу, что объясняется низкой плотностью упаковки макромолекул в каучуке и, как следствие, низкой плотностью энергии когезии [14].

Резины на основе силоксановых каучуков обеспечивают высокую термическую стойкость, атмосферостойкость, стойкость к воздействию кислорода и озона при повышенных температурах, радиационную стойкость, нетоксичность и биологическую инертность, хорошие электроизоляционные свойства [15–17]. Резины на основе силоксановых каучуков работают в протяженном температурном диапазоне – от  $-70$  (а иногда и  $-90^\circ\text{C}$ ) до  $+250^\circ\text{C}$  длительно ( $300\text{--}350^\circ\text{C}$  – кратковременно) [15–17].

Свойства некоторых выпускаемых в промышленности силоксановых резин, предназначенных для авиации, представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Свойства типичных отечественных силиконовых резин**

Свойства	Значения свойств резин марок		
	ИРП-1265	ИРП-1354	ИРП-1338
Верхний температурный предел работоспособности, °С	250	250	250
Условная прочность при растяжении, МПа (ГОСТ 270–75) – не менее	2,9	5,4	6,4
Относительное удлинение при разрыве, % (ГОСТ 270–75) – не менее	250	280	330
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263–75)	36–48	45–66	58–70

Силоксановые резины не образуют токсичных продуктов при термической и термоокислительной деструкции или горении. Конечным продуктом окисления полидиметилсилоксанов являются углекислый газ, вода и порошкообразный диоксид кремния.

Известно, что заместители у атома кремния оказывают значительное влияние на термостойкость резин на основе силиконовых каучуков [18].

Исследования показывают, что одними из наиболее перспективных термостабилизаторов для данного типа материалов являются соединения переходных элементов [19].

Одним из перспективных направлений в материаловедении последних лет является создание полимерных нанокомпозитов, физические и электронные свойства которых из-за высокой удельной поверхности частиц и кластеров значительно отличаются от свойств как блочного материала, так и индивидуальных соединений. К таким материалам можно отнести полифенилсилесквиоксанполидиметилсилоксановый блок-сополимер Эластосил СМ, разработанный во ФГУП «НИИСК», обладающий выдающейся термостойкостью [20].

К материалам, устойчивым к воздействию высоких температур, можно отнести разработанные во ФГУП «ВИАМ» термостойкие резиноподобные материалы на основе силиконовых каучуков – например, ФКС-1, ФКС-2 и ФКС-4.

Свойства указанных резиноподобных материалов приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Свойства резиноподобных материалов**

Свойства	Значения свойств материалов марок		
	ФКС-1	ФКС-2	ФКС-4
Верхний температурный предел работоспособности, °С	350	400	450
Условная прочность при растяжении, МПа (ГОСТ 270–75)	8,8	6,9	7
Относительное удлинение при разрыве, % (ГОСТ 270–75)	80	90	90
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263–75)	70–90	65–80	70–80

Однако необходимо отметить, что данные материалы в связи с высоким уровнем наполнения, в том числе фторопластом, характеризуются большими технологическими трудностями при производстве. Поэтому при изготовлении изделий из них предусмотрен длительный процесс ориентации, необходимый для обеспечения стабильности свойств материалов. Существует риск расслаивания изделий из них в процессе эксплуатации. Таким образом, данные материалы рекомендованы для применения в неподвижных системах.

Представляет интерес каучук марки Термосил-УП – одна из последних разработок ФГУП «НИИСК им. С.В. Лебедева». Он представляет собой кремнейорганический блок-сополимер лестничного строения, из которого стандартными для силиконовых каучуков методами получают наполненные вулканизаты, работоспособные до температуры 350°С. Каучук синтезируют гидролитической поликонденсацией линейного  $\alpha,\omega$ -бис-хлоролигосилоксана с отдельно полученным жестким полифенилсилесквиоксановым блоком с последующей конденсацией согидролизата [21].

На его основе во ФГУП «ВИАМ» разработана термостойкая резиновая смесь марки ВР-38М [22]. Она представляет собой композицию на основе кремнийорганического блок-сополимера типа Термосил УП, содержащую вулканизирующий агент, наполнитель, антиструктурирующую добавку и термостабилизатор.

Резина марки ВР-38М рекомендуется для изготовления уплотнительных деталей неподвижных соединений, работающих в среде воздуха. Материал может эксплуатироваться в среде воздуха в интервале температур от  $-60$  до  $+350^{\circ}\text{C}$  (до  $500^{\circ}\text{C}$  – кратковременно).

Характеристики резины ВР-38М по сравнению с наиболее термостойкими из серийно выпускаемых материалов на основе силиконовых каучуков, таких как ИРП-1285 и ФКС-2, представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Сравнительные характеристики термостойких силиконовых резин отечественного производства**

Свойства	Значения свойств резин марок		
	ВР-38М*	ИРП-1285	ФКС-2
Условная прочность при растяжении, МПа (ГОСТ 270–75) – не менее	3,5/4,3	4,9	6,9
Относительное удлинение при разрыве, % (ГОСТ 270–75) – не менее	80/140	100	90
Твердость по Шору А, усл. ед. (ГОСТ 263–75)	(55–70)/65	75–85	65–80
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия $K_{\text{в}}$ (ГОСТ 13808–79) – не менее	0,2 ( $-60^{\circ}\text{C}$ )/0,41 ( $-50^{\circ}\text{C}$ )	0,4 ( $-50^{\circ}\text{C}$ )	–
Относительная остаточная деформация при сжатии, % (ГОСТ 9.029–74)	62 ( $250^{\circ}\text{C}$ , 24 ч)	Не более 80 ( $200^{\circ}\text{C}$ , 24 ч)	–
Изменение относительного удлинения при разрыве, %, после ускоренного теплового старения	-9 ( $300^{\circ}\text{C}$ , 168 ч)	От $-45$ до $+25$ ( $300^{\circ}\text{C}$ , 72 ч)	От $-65$ до $0$ ( $300^{\circ}\text{C}$ , 72 ч)
Грибостойкость, баллы по шестибалльной шкале (ГОСТ 24632–81)	0–1	–	–

\* В числителе приведены значения по нормативной документации, в знаменателе и при единственных показателях – средние экспериментальные значения.

В табл. 7 приведены данные о тепловом старении резиновой смеси ВР-38М.

Таблица 7

**Изменение характеристик резиновой смеси ВР-38М при термическом старении**

Условия ускоренного теплового старения в воздушной атмосфере		Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
температура, $^{\circ}\text{C}$	выдержка, ч			
300	168	5,2–6,0	150–180	59–61
	336	4,8–5,2	80–100	70–72
350	24	5,2–6,4	100–120	63–65
	48	4,6–5,4	50–70	81–83
	72	4,4–4,8	30–40	92–94

Установлено, что резина ВР-38М сохраняет работоспособность после воздействия высоких температур:  $300^{\circ}\text{C}$  – в течение двух недель (336 ч),  $350^{\circ}\text{C}$  – в течение 3 сут (72 ч), что является выдающимися показателями. Из данных табл. 7 следует, что в ходе теплового старения наблюдается увеличение твердости образцов вулканизатов.

### Заключения

Описанные в данной статье термостойкие эластомеры специального назначения обладают уникальной термостойкостью. Резины на основе фторированных каучуков

рекомендуется использовать в узлах, где присутствует контакт эластомера с неполярными агрессивными рабочими средами (топлива, масла и т. п.). При этом следует отметить, что их высокая химическая устойчивость дает возможность применения резин в среде воздуха, в том числе с повышенным содержанием озона. При выборе указанных материалов важно учитывать, что данные материалы существенно дороже каучуков общего назначения, поэтому их использование технически оправдано, если резины из других каучуков вообще не применимы или их ресурс значительно меньше необходимого.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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: 2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. 2010. №4. С. 2–7.
4. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
5. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
6. Федюкин Д.П., Махлес Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
7. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Наумов И.С. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2. С. 51–55. DOI: 2071-9140-2015-0-2-51-55:
8. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. 383 с.
9. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978. 527 с.
10. Большой справочник резинщика в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. 1385 с.
11. Чернявский Г.Г., Емельянов Г.А., Пурцеладзе В.И., Уголков В.Л. Фторполимерные защитные дезактивируемые покрытия на основе низкомолекулярных функциональных сополимеров винилиденфторида // *Каучук и резина*. 2015. №5. С.12–14.
12. Чапуркин В.В., Медведев В.П., Чапуркин С.В. Особенности структурирования фторэластомеров фторпероксидами // *Каучук и резина*. 2015. №4. С. 36–37.
13. Чайкун А.М., Наумов И.С., Елисеев О.А. Фторсилоксановые резины: некоторые аспекты применения // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 35–36.
14. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. 752 с.
15. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 640 с.
16. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 53–55.
17. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов во всеклиматических условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 309–314.
18. Андрианов К.А., Грудинов И.Т., Хананашвили Л.М. Деструкция силоксановых эластомеров // *Каучук и резина*. 1968. №11. С. 19.
19. Копылов В.М., Ковязин В.А., Костылева Е.И., Федоров А.Ю., Ковязин А.В. Термостабилизация и керамообразование силиконовых резин // *Каучук и резина*. 2015. №5. С. 52–57.
20. Хорошавина Ю.В., Французова Ю.В., Николаев Г.А. Свойства вулканизатов на основе полифенилсилсесквиоксанполидиметилсилоксанового блок-сополимера // *Каучук и резина*. 2015. №1. С. 10–11.
21. Способ получения полифенилсилсесквиоксанполидиаргонилсилоксановых блок-сополимеров: пат. RU 2135529 С1; опубл. 23.08.98.
22. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л., Елисеев О.А. Резины с пониженной горючестью // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2016. №4. С. 27–33.