

УДК 678.5

С.Н. Семенова<sup>1</sup>, А.М. Чайкун<sup>1</sup>**СИЛИКОНОВЫЕ РЕЗИНОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ  
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37

*Представлен обзор научно-технической литературы в области современных исследований силиконовых резиновых композиций с повышенной термостойкостью, в том числе обладающих огнестойкими свойствами. Показаны используемые в разработках полимерные основы и термостабилизирующие и огнезащитные добавки, а также способы изготовления резиновых смесей и резин. Отмечены особенности рецептуростроения материалов, обладающих комбинацией таких свойств, как термостойкость и стойкость к горению. Показана актуальность исследований для нужд авиационной техники.*

**Ключевые слова:** каучук, резина, силиконовая композиция, резиновая смесь, вулканизация, термостойкость, огнестойкость.

S.N. Semenova<sup>1</sup>, A.M. Chaykun<sup>1</sup>**HIGHLY HEAT-RESISTANT  
SILICONE RUBBER COMPOSITIONS (review)**

*A review of the scientific technical literature in the field of modern research on silicone rubber compositions with high temperature resistance, including those with fire-resistant properties, is presented. The polymer bases and heat-stabilizing and flame-retardant additives used in the developments, as well as methods for preparing rubber mixes and rubbers are shown. Features of compounding materials with a combination of heat resistance and fire-resistance are noted. The relevance of research for the needs of aviation equipment is shown.*

**Keywords:** rubber, silicone composition, rubber mix, vulcanization, heat resistance, flame retardancy.

<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**

Силоксановые каучуки превосходят другие эластомеры по термостойкости, однако традиционные рабочие температуры силиконовых резин (до 200 °С) не отвечают современным требованиям авиационной техники. Так, амортизационный материал авиационного двигателя должен выдерживать температуры, превышающие 300 °С, в течение длительного времени. Используемые в качестве прокладок асбест и политетрафторэтилен отличаются высокой термостойкостью, но из-за малой гибкости не обеспечивают удовлетворительного поглощения вибрации. Высокоэффективные уплотнительные материалы, применяемые в корпусе воздушного судна, должны обладать превосходными деформационными свойствами при экстремально высоких температурах в условиях воздействия давления, трения, высокочастотной вибрации и климатических факторов.

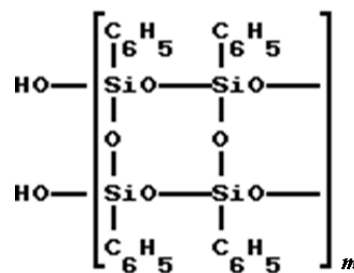
Исследования в области создания и технического освоения термостойких и огнестойких амортизационных, а также уплотнительных материалов представляют значительный интерес для аэрокосмической, автомобильной, морской, нефтегазовой и оборонной промышленности. Созданию материалов нового поколения посвящены инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» [1–8].

В обзоре представлены современные разработки силиконовых резиновых композиций с повышенной термостойкостью, в том числе высокоэластичных материалов, обладающих огнестойкими свойствами. Данная ретроспектива исследований призвана помочь в создании новых силиконовых резин с усовершенствованными эксплуатационными характеристиками.

### Композиции, стойкие к экстремально высоким температурам

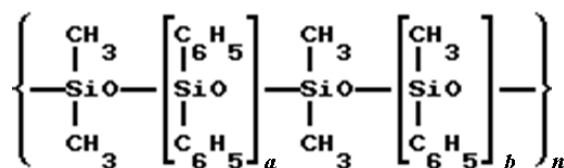
Известно [9], что наличие фенильных групп в составе полисилоксана улучшает термостойкость полученных на его основе резин. Авторы изобретения, представленного в работе [10], использовали добавки фенилвинилового каучука для получения термостойкой силиконовой композиции следующего состава, мас. ч.: 80 метилвинилсилоконового каучука с содержанием молярной доли этилена 0,09–1,0%; 20 фенилвинилового каучука с содержанием молярной доли фенила 30%; 39 белой сажи; 3,5 гидроксильного силиконового масла, которые смешивали при температуре до 170 °С в смесителе Vanbury. В полученную маточную смесь вводили (на 100 частей смеси), мас. ч.: 5 термостабилизатора, состоящего из оксида церия, диоксида титана и оксида железа; 5 смеси для улучшения остаточной деформации сжатия, содержащей оксиды магния и кальция, а также винилсилоксан; 15 фенилсилоконового и 10 метилсилоконового масел. Вулканизацию проводили с 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексаном (1% (по массе)) при температуре 170 °С в течение 10 мин. Авторы работы [10] утверждают, что полученный материал обладает при сжатии отличными физико-механическими характеристиками до температуры 280 °С.

Во ФГУП «ВИАМ» разработана силиконовая резина, работоспособная в диапазоне температур от -60 до +500 °С [11]. Термостойкость материала обусловлена полимерной основой, представляющей собой силоксановый блоксополимер из жесткого фенилсесквиоксанового блока структуры.



где  $m=2-3$ ,

и гибкого блока – диметилфенилсилоксанового олигомера структуры



где  $n=20-30$ , а молярная доля  $a, b$  составляет от 0 до 30% при мольном соотношении гибкого и жесткого блоков 1–2.

Резиновая смесь имела следующий состав, мас. ч.: 100 силоксанового блоксополимера, 27–32 минерального наполнителя (аэросила, технического углерода или их сочетания), 8–10 антиструктурирующей добавки ( $\alpha,\omega$ -диметилсилоксандиола), 1,5–2 вулканизирующего агента (дифенилгуанидина). Смесь готовили на вальцах. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре 170 °С в течение 45 мин, а затем термостатировали в воздушной среде при температуре 300 °С в течение 40 ч. Уменьшение относительного удлинения при разрыве образцов резины после старения при температуре 450 °С в течение 5 ч не превышало 30%, при температуре 500 °С в течение 0,5 ч – не более 50%.

В работе [12] исследовано влияние наполнителя и вулканизирующего агента на компрессионные и деформационные свойства силиконовых резин при повышенных температурах. Полимерной основой служили диметилсилоксановый и метилвинилсилоксановый каучуки. В качестве наполнителей исследовали осажденный кремнезем (белую сажу), пирогенный кремнезем (аэросил), диатомитовый кремнезем и кварцевый песок. Для сшивания использовали ди(2,4-дихлорбензоил)пероксид, дикумилпероксид, дибензоилпероксид и ди-трет-бутилпероксид. Установлено, что резины, содержащие осажденный кремнезем, обладали при сжатии хорошими упругопрочностными характеристиками при температурах <204 °С (<400 °F), однако при более высоких температурах отмечали высокую скорость деградации материала. Образцы резины с пирогенным кремнеземом несколько превосходили остальные по физическим и деформационным свойствам при температурах >204 °С (>400 °F). Природные кремнеземы в сочетании с более усиливающими наполнителями демонстрировали превосходные свойства при низких и умеренно высоких температурах. Ни один из исследованных сшивающих агентов не проявлял явных преимуществ по термостойкости резины. В целом максимальный температурный предел использования образцов резины для уплотнений составлял 260 °С (500 °F).

Для повышения термостойкости силиконовых резиновых композиций широко используют оксиды металлов, такие как оксиды железа, титана, церия, иттрия [13–16].

Специалисты Пекинского института авиационных материалов исследовали влияние добавок оксидов металлов  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/SnO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$  на термическую стабильность силиконовых резин на основе метилвинилсилоконового, метилфенилвинилсилоконового и фторпропилсилоконового каучуков [17]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установили, что в процессе термического старения резин происходит восстановление металлов, например переход  $SnO_2$  в  $SnO$ . Наноразмерный оксид олова использовали для создания уплотнительных силиконовых деталей, работоспособных до температуры 300 °С [18]. В состав резиновой смеси входили, мас. ч.: 100 метилвинилсилоконового каучука; 10–20 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана; 20–50 аэросила; 1–5 метилэтилсилоконового масла; 1–5 гидроксисилоконового масла и 1–10 наноразмерного оксида олова. Добавление силиконовых масел повышало сопротивление раздиру резины. Смесь готовили на вальцах.

В работе [19] в качестве термостабилизирующих добавок использовали оксид церия и полиимид. Формула резиновой смеси включала следующие компоненты, % (по массе): 39,9 метилвинилового каучука; 1,6 гидроксисилоконового масла; 0,4 диметилсилоконового масла; 0,4 силанового связующего агента WD-27 (винилтриметоксиэтилсилана); 1,6 дикумилпероксида; 0,3 стеарата цинка; 4 порошка кремнезема; 4 диатомита; 4 оксида церия; 4 полиимида; 19,9 белой сажи; 19,9 термического кремнезема. Смесь готовили в смесителе Banbury. Установлено, что образцы резины не разрушались в течение более чем 12 мин при экспозиции на дистанции 4 мм от теплового

источника с температурой 550 °С, что отвечало установленным требованиям для деталей автомобильной техники. Отмечается, что материал работоспособен при температурах 300 °С и более, срок службы составляет более 5 лет.

Известно применение азосоединений в дополнение к оксидам металлов для повышения термостойкости силиконовых материалов [20].

Компания Wacker Asahikasei Silicone Co Ltd разработала новую термостойкую композицию силиконового каучука, которая сохраняет механические характеристики и отличную стойкость к деформации при сжатии при длительном воздействии температуры 250 °С и более [21]. В состав смеси входили следующие компоненты, мас. ч.: 100 метилвинилсиликонового каучука, преимущественно с содержанием молярной доли метильной группы не менее 70% (возможно наличие фенильной, 3,3,3-трифторпропильной и некоторых других групп); 2–50 кремниевого наполнителя; 0,4–2 органического пероксида; 0,01–1 соединения изоиндолинона (например, желтого пигмента CI); 0,2–5 термостабилизирующей добавки оксида железа. Рекомендовано использовать оксид железа, содержащий форму  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в качестве основного компонента. Авторы работы [21] утверждают, что сочетание каталитического количества соединения на основе изоиндолинона и оксида железа значительно повышает термостойкость резины. Композиция может содержать силиконовое масло, технический углерод, огнезащитные и другие добавки в количествах, не снижающих эффект изобретения. Материал рекомендован для изготовления высокотемпературных изолирующих проводов, термостойких уплотнительных колец, автомобильных прокладок, например для головки блока цилиндров, и др.

### Самозатухающие резины повышенной термостойкости

Сочетание термостойких и огнестойких свойств в одном материале является актуальной научно-технической задачей рецептуростроения резины.

Авторы изобретения [22] предложили силиконовую резину, способную выдерживать температуру 300 °С, с высокой стойкостью к горению. В состав резиновой смеси входили, мас. ч.: 90–100 метилвинилсиликонового каучука с содержанием молярной доли этилена 0,1–0,3%; 35–55 белой сажи; 20–30 диатомита; 30–60 гидроксида алюминия; 8–12 оксида железа красного; 1–5 гексаметилдисилазана; 0,00001–10 платинового соединения, дозированного по платине, и 3–10 серного вулканизирующего агента. Соединение платины выступало эффективным огнезащитным средством, которое выбирали из диоксида, хлорида, гидроксида и сульфида платины; содержание платины составляло от 1 до 1000 ppm. Отмечается, что с увеличением количества платины огнестойкие свойства материала возрастают, при этом влияния на прочность при растяжении резины не наблюдалось. Изменение прочности при растяжении и удлинения при разрыве образцов резины после их выдержки при температуре 300 °С в течение 26 ч не превышало 10%.

Компания Wacker использовала соли жирных переходных металлов, такие как октоат железа и силаноляты переходных металлов (силаноляты железа и церия (IV)), в качестве термостабилизаторов [23]. Для огнезащитного эффекта добавляли соединения родия, преимущественно  $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$ ,  $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ ,  $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$ ,  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$ . Отмечается, что, кроме соединений родия, можно использовать соединения иридия или их смесь.

Использование синергистов в огнезащитной добавке позволяет значительно повысить стойкость материала к горению. Так, авторы работы [24] утверждают, что добавление хлорбензойной кислоты к платиновому соединению в составе силиконовой композиции позволяет перейти от класса горючести материала V-0 к классу V-1 (по стандарту UL94V).

В работе [25] предложена новая термостойкая самозатухающая силиконовая резина, имеющая следующий состав, мас. ч.: 100 метилвинилсиликонового каучука, 2–10 гидроксильного силиконового масла, 2–10 термостабилизатора, 10–40 белой сажи, 1–2 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана, 10–50 фосфата меламина, 1–2 оксида лантана, 2–5 силанового сшивающего агента и 0,1–0,5 антиадгезива. Молекулярная масса метилвинилового силиконового каучука составляла от 600000 до 700000, содержание молярной доли винила 0,1–0,2%. Размер частиц белой сажи, обработанной силаном, составлял от 10 до 50 нм. В формуле основным антипиреном являлся фосфат меламина, оксид лантана служил огнезащитным синергистом. В качестве термостабилизаторов использовали оксид церия или оксид железа.

Способ изготовления включал следующие этапы:

- смешение силиконового каучука, белой сажи, гидроксильного силиконового масла, термостабилизатора и антиадгезива в смесителе без нагрева до получения формовочного материала;
- нагрев и перемешивание полученной смеси до температуры 160 °С, а затем выдержка при температуре 140 °С при перемешивании в течение 0,5–1 ч;
- вакуумирование и перемешивание в течение 0,5–1 ч при сохранении тепла;
- добавление антипиренов и силанового сшивающего агента, а затем перемешивание при температуре 140 °С в течение 0,5–1 ч;
- добавление вулканизирующего агента на вальцах.

Вулканизацию проводили в вулканизационном прессе в течение 5 мин при температуре 175 °С. Образцы резины имели следующие значения свойств: прочность при растяжении >6,0 МПа, относительное удлинение при разрыве >500%, твердость по Шору А 45 усл. ед., изменение относительного удлинения при разрыве после выдержки при температуре 300 °С в течение 24 ч – от -25 до -30%, плотность – не более 1,25 г/см<sup>3</sup>. Образцы выдерживали испытания на горение в вертикальной плоскости (по стандарту UL94-V0), имели кислородный индекс >28, т. е. разработанная резина относится к самозатухающим трудногорючим материалам.

Компания Mitsubishi Cable Industries Ltd разработала амортизационный материал для использования в высокотемпературной среде, например вокруг авиационного двигателя. Резиновая смесь имела следующий состав, мас. ч.: 100 силиконового каучука, не содержащего фенильную группу (например, резины марок TSE2527U, TSE2523U производства компании Toshiba Silicone Co Ltd); 0,4–0,8 вулканизирующего агента (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексана); 4–14 термостабилизатора (оксида железа); 0,6–3 технического углерода и 0,05–0,4 антипирена (соединения платины) [26]. В качестве антипирена рекомендуются хлорид магния, карбонат цинка, гидроксид алюминия и фосфорорганические соединения, однако предпочтение отдавалось соединениям платины. В работе использовали хлорплатиновую кислоту, платиновые олефиновый и винилсилоксановый комплексы, а также платиновый углерод. Авторы работы [26] отмечают, что совместное использование термостабилизирующих и огнезащитных добавок приводит к взаимному подавлению их действия, в то же время технический углерод является необходимым компонентом для повышения термостойкости и огнестойкости готовой резины. Использование других добавок, например кремневых наполнителей, пигментов, антиоксидантов и т. д., возможно в количествах, которые не снижают температурные свойства материала. Вулканизацию проводили в прессе в два этапа: при температуре 140–230 °С и давлении 10–20 МПа) в течение 1–30 мин, а затем при температуре 190–230 °С в течение 1–8 ч. Относительное удлинение при разрыве образцов резины составляло >300%, изменение удлинения после выдержки при температуре 315 °С в течение 168 ч не превышало 45%, при испытании на горение в вертикальной плоскости самозатухание происходило в течение 12 с. Поскольку

традиционно считается, что композиции из силиконового каучука с фенильными группами более термостойкие, изготовили образцы резины на основе марок TSE2323-5U, TSE2323-6U и TSE2323-7U, содержащие фенильную группу, однако преимущества таких резин не выявлены.

### Заключения

Термостойкие свойства силиконовых композиций могут быть улучшены за счет полимерной основы и термостабилизирующих добавок. Наличие фенильных групп в структуре каучука повышает стойкость к термоокислению полученных на его основе резин. Уникальными свойствами по термостойкости обладает силоксановый блоксополимер диметилфенилсилоксана и фенилсесквиоксана – композиции на его основе работоспособны при температуре до 500 °С.

Термостабилизирующими добавками традиционно являются оксиды металлов. В современных разработках предпочтение отдается оксиду железа в форме  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксиду церия. Для усиления термостойкости материала используют комбинации оксидов металла с другими добавками, например полиимидом или соединениями на основе изоиндолинона.

На термостойкие свойства силиконовой резины могут оказывать влияние наполнители. Установлено, что по физическим и деформационным свойствам готовой резины при высоких температурах аэросил несколько превосходит белую сажу и природный кремнезем. Отмечается, что технический углерод улучшает термостойкость и огнестойкость резины.

Для получения одновременно термостойких и огнестойких силиконовых композиций используют комбинации термостабилизаторов и антипиренов. В современных разработках в качестве огнезащитных добавок преимущественно применяют платиновые соединения, а также антипирены, усиленные синергистом, например фосфат меланина с оксидом лантана.

Отмечается, что совместное использование термостабилизирующих и огнезащитных агентов приводит к взаимному подавлению их действия, поэтому внимание уделяется химической природе добавок и их дозировке в смеси.

Среди современных разработок в области создания термостойких и/или огнестойких силиконовых резин большинство изобретений сделано специалистами из Китая и Японии. В настоящее время азиатский регион является лидером по потреблению силиконового каучука (~70% от мирового потребления). Особенную активность в публикациях по данной теме также проявляет компания Wacker – крупнейший производитель силиконовых каучуков.

### Библиографический список

1. Алифанов Е.В., Наумов И.С., Елисеев О.А. Эластомерные материалы повышенной термостойкости (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №2 (50). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-6-6.
2. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой термостойкости с температурным интервалом эксплуатации от -60 до +500 °С // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №1 (73). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30.
3. 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.

4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технология. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
6. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
7. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
8. Наумов И.С., Петрова А.П., Барботько С.Л., Ваниев М.А., Демидов Д.В. Цветные и черные уплотнительные резины пониженной горючести на основе силиконовых каучуков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №5. С. 24–31.
9. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. М.: Техинформ 2012. 744 с.
10. High temperature mixing silicone rubber as well as preparation method and application thereof: pat. CN104761911B; filed 03.04.15; publ. 22.02.17.
11. Термостойкая композиция на основе силиконового блоксополимера: пат. 2196154C2 Рос. Федерация; заявл. 26.12.00; опублик. 20.01.03.
12. Todd H.E., Miazga J.F. Properties of Silicone Rubber for High-Temperature Static Seals // SAE Transactions. 1960. Vol. 68. P. 224–231.
13. Heat resistant silicone rubber composition: pat. US9803062B2; filed 23.05.14; publ. 31.10.17.
14. High-temperature resistant silicon rubber and preparation method thereof: pat. CN102061093A; filed 18.11.10; publ. 18.05.11.
15. Mixed rubber for high-temperature-resistant silicon rubber die: pat. CN102796290A; filed 31.08.12; publ. 28.11.12.
16. A kind of low cost high-temperature resisting methyl vinyl silicone rubber: pat. CN108102385A; filed 25.11.17; publ. 01.06.18.
17. Su Z.-T., Wang J.-H. Properties of silicone rubber at high or low temperature. 2006. URL: [https://www.researchgate.net/publication/296737966\\_Properties\\_of\\_silicone\\_rubber\\_at\\_high\\_or\\_low\\_temperature](https://www.researchgate.net/publication/296737966_Properties_of_silicone_rubber_at_high_or_low_temperature) (дата обращения: 30.08.2020).
18. High-temperature-resistant silicon rubber additive and method: pat. CN102643550A; filed 28.04.12; publ. 22.08.12.
19. High-temperature resisting methyl vinyl silicone rubber: pat. CN101735620B; filed 27.12.09; publ. 03.08.11.
20. Heat-resistant silicone rubber composition and its molded product: pat. JP2001348481A; filed 09.06.00; publ. 18.12.01.
21. Heat-resistant silicone rubber composition and molded article obtained by curing the composition: pat. JP2002220532A; filed 25.01.01; publ. 09.08.02.
22. High-temperature-resisting silicon rubber and preparation method thereof: pat. CN104725862A; filed 17.12.14; publ. 24.06.15.
23. Flame-retardant silicone rubber: pat. JP2006176778A; filed 21.12.05; publ. 06.07.06.
24. Flame-retardant silicone rubber composition and flame-retardant silicone rubber molding using the same: pat. JPH09188815A; filed 05.01.96; publ. 03.02.04.
25. Novel high-temperature-resistant silicon rubber and preparation method thereof: pat. CN111040454A; filed 30.12.19; publ. 21.04.20.
26. Highly heat-resistant silicone rubber composition: pat. JP2006182902A; filed 27.12.04; publ. 13.07.06.