

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68

ЭЛАСТОМЕРЫ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ЖГУТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ: СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

А.М. Чайкун¹, И.И. Боброва¹, Д.М. Герасимов¹, А.В. Сергеев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Статья посвящена анализу эластомерных материалов, широко применяемых для изготовления герметизирующих жгутов, которые используются в технологическом процессе вакуумной инфузии при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ). Дана принципиальная схема изготовления эластомерных герметизирующих жгутов и описаны основные процессы их производства как длинномерных эластомерных материалов. Представлены каучуки, представляющие интерес для изготовления эластомерных герметизирующих жгутов. Даны рекомендации по применению резин на основе различных каучуков как основы для изготовления эластомерных жгутовых материалов.

Ключевые слова: силоксановые каучуки, бутилкаучук, резины, инфузия, методы изготовления ПКМ, герметизирующий жгут

Для цитирования: Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.

Scientific article

ELASTOMERS FOR SEALING HARNESS MATERIALS: PROPERTIES, METHODS OF RECEIVING AND FEATURE OF MANUFACTURING

A.M. Chaykun¹, I.I. Bobrova¹, D.M. Gerasimov¹, A.V. Sergeyev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Article is devoted to the analysis of the elastomeric materials which are widely applied to manufacturing of sealing harness, which used in technological process of vacuum infusion when manufacturing polymeric composite materials (PCM). The schematic circuit of manufacturing of elastomeric sealing harness is given. The main processes of production of sealing harness as length elastomeric materials are described. The rubbers which are of interest for manufacturing of elastomeric pressurizing plaites are described. Recommendations about application of rubbers on the basis of different rubbers as bases for manufacturing elastomeric sealing harness are made.

Keywords: silicon rubbers, butyl rubber, elastomer, infusion, methods of processing PCM, sealing harness

For citation: Chaykun A.M., Bobrova I.I., Gerasimov D.M., Sergeyev A.V. Elastomers for sealing harness materials: properties, methods of receiving and feature of manufacturing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.

Введение

Ужесточение требований к авиационной технике, интенсификация условий работы техники для авиационной промышленности требует разработки и внедрения в производство материалов с улучшенными техническими свойствами [1–5]. Важным классом специальных конструкционных материалов являются полимерные композиционные материалы (ПКМ) [6–12]. Обладая высокими механическими характеристиками, они имеют значительно меньшую массу по сравнению с металлами и сплавами, что позволяет уменьшить весовую нагрузку на летательный аппарат [13–16]. Расширение ассортимента связующих, разработка новых видов волокон, продиктовано необходимостью поиска вариантов рецептур и оптимизации процесса производства ПКМ. На современном этапе ассортимент компонентов для выпуска ПКМ – таких как связующие, волокнистые наполнители, модификаторы адгезии, добавки специального назначения – крайне широк. Это позволяет создавать ПКМ с заданным набором технических характеристик, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности [17].

Следует отметить, что в настоящее время совершенствование технических характеристик ПКМ находится не в области разработки рецептур материалов, а в области технологии производства, поэтому изделия авиационного назначения из ПКМ обычно классифицируют по методам формования – на беспрепеговые и препеговые.

Отличительной чертой препеговых технологий является то, что перед формованием непосредственно самого изделия необходим энергоемкий и трудозатратный процесс изготовления препега (препег – это и есть полуфабрикат, поэтому слово «полуфабрикат» по отношению к препегу не используют) – нетканого или тканого наполнителя, пропитанного связующим. Далее из полученного препега раскраивают заготовку требуемых габаритных размеров, которую после выкладки на оснастку формируют методом прессования или автоклавного формования.

При беспрепеговой технологии за одну технологическую операцию происходит совмещение (пропитка) связующего и наполнителя с последующим формованием ПКМ, что является наиболее эффективным с точки зрения энерго- и трудозатрат по сравнению с препеговой технологией. Пропитку под давлением (RTM) и вакуумную пропитку пленочным связующим (RFI) также относят к данному методу формования.

Важным и активно применяемым методом беспрепеговой технологии изготовления ПКМ является вакуумная инфузия – технология VARTM. Процесс инфузии представляет собой пропитку армирующего наполнителя связующим за счет разницы давления. Это происходит благодаря разрежению, создаваемому вакуум-насосом в вакуумной мешке, в которой находится наполнитель и формирующая оснастка. В итоге в вакуумной мешке возникает градиент давления и связующее постепенно заполняет формирующую полость, равномерно пропитывая сухой армирующий наполнитель. На рисунке изображена типовая схема укладки слоев в формовочном пакете для процесса вакуумной инфузии с использованием сухого наполнителя.

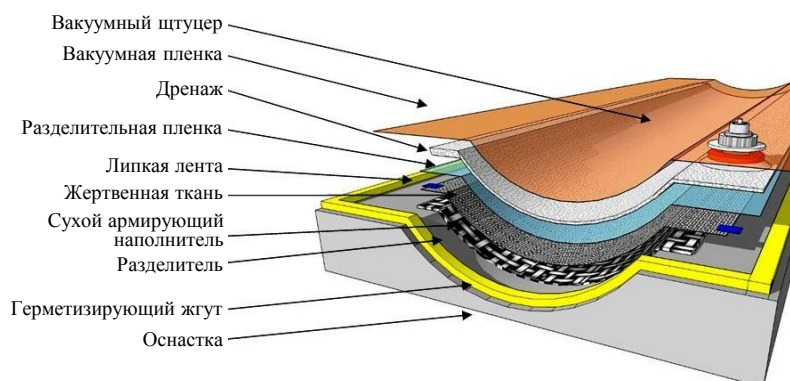


Схема сборки пакета при вакуумной инфузии

Технология вакуумной инфузии позволяет обеспечивать более высокое качество изделий из ПКМ (по сравнению с контактными методами формования) вследствие того, что связующее в данном процессе распределяется равномерно по всему объему изделия.

Для изготовления конструкционных изделий авиационного назначения вакуумную инфузию не используют. Этот метод нашел широкое применение для изготовления крупногабаритных ненагруженных деталей, таких как корпуса лодок. Но следует отметить, что при изготовлении «черного крыла» для самолета МС-21 использована доработанная технология вакуумной инфузии, т. е. VAP-процесс (Vacuum Assisted Process) [18].

Преимуществом способа вакуумного формования в сравнении с технологиями автоклавного формования и прессования является технологическая простота и экономичность за счет исключения из технологического процесса дорогостоящей формующей оснастки. Недостатком технологии вакуумного формования является низкая точность обеспечения геометрических размеров отформованных деталей из ПКМ и разброс физико-механических характеристик материала из-за отсутствия фиксации формы изделия и проведения формования ПКМ в вакуумном мешке [6].

Из схемы, представленной на рисунке, следует, что обязательным элементом формовочного пакета, создаваемого в процессе вакуумной инфузии, является герметизирующий жгут. Он обеспечивает герметичность соединения вакуумного мешка и формующей оснастки. Герметизирующий жгут должен легко соединяться с вакуумным мешком и технологической оснасткой в процессе сборки вакуумного пакета и легко отделяться от них после завершения процесса. Следует отметить, что герметизирующий жгут также применяется в процессах автоклавного формования изделий из ПКМ.

Герметизирующий жгут – это эластомерная композиция, находящаяся в невулканизованном виде и представляющая собой заготовку плоского или профилированного сечения. По своей сути он является длинномерным эластомерным материалом.

Для повышения уровня когезионных и упруго-деформационных характеристик и расширения ассортимента герметизирующих жгутов необходимо рассмотреть их с точки зрения разработки рецептур эластомерных композиций с улучшенными свойствами. С учетом сложности применения этих материалов и разнообразных технологий изготовления ПКМ, необходимо оценить и предложить оптимальную технологию их изготовления. При разработке рецептуры и технологии изготовления герметизирующего жгута следует в обязательном порядке учитывать длительное воздействие на материал высоких температур в процессе формования ПКМ. В данной статье будут рассмотрены описанные проблемы и задачи.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» [1].

Принципиальная схема изготовления герметизирующих жгутов

Герметизирующий жгут может рассматриваться как эластомерная композиция с большими габаритными размерами. К таким материалам в полном объеме могут быть применены закономерности, используемые при выборе полимерной основы (каучуков) и составлении рецептур резин, а также технологий их изготовления [18–29].

Герметизирующие жгуты изготавливают по следующей принципиальной схеме:

- смешение исходных компонентов;
- изготовление (формирование) заготовок;
- вулканизация заготовок.

Рассмотрим указанные стадии более подробно.

Смешение. Смешение исходных компонентов в процессе изготовления резиновых смесей обычно проводят в резиносмесителях или на вальцах.

Смешение на вальцах. В настоящее время для смешения резин вальцы применяют ограниченно. В основном они используются на предприятиях с широким ассортиментом резиновых смесей и малым объемом производства. При изготовлении таких смесей в основном применяются каучуки специального назначения с определенным комплексом свойств (фторкаучуки, акрилатные каучуки). Кроме того, их используют для изготовления резин с волокнистыми материалами, когда необходимо обеспечить ориентацию волокон в смеси. В процессе изготовления резиновой смеси необходимо равномерно распределить полимерную матрицу (каучук) по поверхности валков. Это происходит за счет перемещения каучука (затягивания) в зазор между передними и задними валками в результате совместного действия сил адгезии и трения. В результате возникающих сдвиговых деформаций происходит пластикация каучука, которую проводят в течение нескольких минут. На следующем этапе смешения последовательно вводят остальные ингредиенты. Вначале загружают агенты диспергирования (жирные кислоты), активаторы и ускорители вулканизации. Затем последовательно добавляют наполнители с пластификатором, которые обычно вводят порциями. В последнюю очередь добавляют агенты вулканизации – серу, пероксиды, смолы. Режим смешения, т. е. зазор между валками, температуру смеси валков, окружные скорости валков и их соотношение (фрикцию), объем и массу единовременной загрузки, а также оптимальный объем загрузки устанавливают в зависимости от типа каучука, состава резиновой смеси, свойств и физического состояния загружаемых исходных компонентов (ингредиентов). Фрикция является обязательной характеристикой при изготовлении эластомерных композиций на смесительных вальцах, так как она обеспечивает лучшее распределение ингредиентов резиновой смеси в полимерной матрице (каучуке).

Смешение в резиносмесителе. Для изготовления резиновых смесей в промышленности применяют роторные резиносмесители закрытого типа. Такие смесители в основном периодического действия и большой производительности, благодаря механизации и автоматизации процесса обеспечивают получение материала высокого качества. Резиносмеситель имеет три основных конструктивных модуля:

- загрузочный бункер, который находится в верхней части, через него ингредиенты резиновой смеси поступают в смесительную камеру;
- камера резиносмесителя – это основная часть смесителя, состоящая из двух полукамер, внутри нее расположены два ротора с определенной конфигурацией лопастей;
- опорная станина, представляющая собой силовой элемент конструкции резиносмесителя, в которой расположен специальный люк (нижний затвор), служащий для выгрузки готовой резиновой смеси.

Резиносмесители разделяют по конфигурации роторов – на тангенциальные и взаимозацепляющиеся. Эластомерная композиция формируется внутри рабочей камеры, в которой находятся два ротора, вращающиеся навстречу друг другу. Продолжительность смешения зависит от природы материала и частоты вращения роторов. Основным недостатком резиносмесителей состоит в том, что в процессе смешения компонентов резиновой смеси может происходить неконтролируемый рост температуры смеси, связанный с высокой скоростью вращения роторов и интенсивным трением смеси внутри камеры. В итоге может начаться процесс образования поперечных связей между молекулами каучука в резиновой смеси – подвулканизация. Подобное явление может затруднить дальнейшую переработку резиновой смеси при производстве изделий. Резиносмешение смесей на основе жестких каучуков или с применением большого количества высокоактивных наполнителей проводят в несколько стадий (обычно две или три). Это значительно улучшает качество материала. Подобный подход часто используется при изготовлении резин для шинной промышленности.

С учетом характеристик герметизирующего жгута предпочтительной технологией смешения компонентов при его изготовлении является приготовление композиции в резиносмесителях периодического действия.

Изготовление (формирование) заготовок. Данная операция критически важна для эластомерных герметизирующих жгутов. Поскольку они используются в невулканизованном виде, выбор оптимальной технологии изготовления заготовок во многом определяет работоспособность жгута в процессах формования ПКМ. С учетом анализа типов изготавливаемых деталей из ПКМ, предпочтительными способами изготовления эластомерных заготовок являются каландрование (для жгутов прямоугольной формы) и шприцевание (для изготовления профилированных жгутов).

Каландрование. Процесс каландрования заключается в формировании длинномерного листа задаваемого калибра (ширины и толщины) из разогретой резиновой смеси, которое происходит в зазоре между горизонтальными валками, вращающимися навстречу друг другу. В описанном технологическом процессе материал пропускают через зазор каландра только один раз. Каландры классифицируют по форме заготовок следующим образом: листовальные – для изготовления гладких длинномерных листов; профильные – для выпуска листов с более сложной конфигурацией или заготовок требуемого профиля с нанесением на них рисунка. Основные технологические характеристики каландров – это число валков, их диаметр, длина рабочей части и пространственное расположение валков. При каландровании важно поддержание температурного режима и скорости перемещения обрабатываемого материала, что является важным аспектом для получения качественного полуфабриката. В процессе переработки резиновой смеси в листы на каландрах наблюдается анизотропия свойств, известная под названием ориентационного или каландрового эффекта, т. е. различие физико-механических свойств в направлении каландрования и перпендикулярно ему. При этом упруго-прочностные характеристики листа в первом случае больше, чем во втором.

Шприцевание. Шприцевание (или экструзия) применяется для формирования эластомерных заготовок заданной конфигурации (профиля) путем продавливания разогретой резиновой смеси через профилирующее отверстие (мундштук или головка). Шприцевание эластомеров проводят на специальном оборудовании – экструдерах, т. е. шприц-машинах («червячных» машинах) горячего и холодного питания. Шприцевание осуществляется на «червячных» машинах с одной или двумя головками. Наличие двух головок позволяет быстро переходить с одних параметров изготовления на другие без дополнительной подготовки, что сокращает время изготовления заготовок при широком ассортименте изделий.

Шприц-машины предназначены для получения профиля заданной формы и размеров, при этом длина заготовки может быть от нескольких сантиметров до десятков метров. С помощью экструдера можно гранулировать резиновую смесь или каучук, проводить пластикацию натурального каучука, а также они могут использоваться для обкладки шлангов, рукавов и кабелей резиновой смесью. В процессе шприцевания разогретая резиновая смесь непрерывно подается через профилирующее отверстие, находящееся в головке машины. При прохождении по зонам «червячной» машины, резиновая смесь претерпевает существенные изменения структуры. В экструдере можно выделить три рабочие зоны: питания (приемную), сжатия (рабочую) и нагнетания (выпускную или зону давления). Сначала резиновая смесь через загрузочную воронку подается в зону питания, где она, перемещаясь вдоль цилиндра, уплотняется и переходит в рабочую зону. В зоне сжатия за счет пластикации происходит дополнительное перемешивание материала. При этом наблюдается повышение температуры резиновой смеси. В зоне нагнетания «червяк» (шнек) осуществляет последовательную выгрузку заготовок путем их выдавливания через профилирующее отверстие. Характер шприцевания зависит от профиля нарезки «червяка», глубины шага, ширины гребня и радиального зазора, а также реологических свойств резиновой смеси, температурного режима, коэффициента трения при движении материала вдоль стенки рабочего канала и ряда

других факторов. Для уменьшения тепловыделения, приводящего к подвулканизации резиновых смесей, в шприц-машинах холодного питания увеличивают глубину нарезки «червяка» и наносят на него дополнительную нарезку.

Технология шприцевания позволяет изготавливать заготовки из резиновых смесей строго определенного профиля. Вследствие развивающихся при шприцевании высоких напряжений сдвига, заготовка, выходящая из профилирующей головки, меняет свою форму: увеличивается в сечении и сокращается в длину, т. е. дает усадку. Усадка, определяемая высокоэластической составляющей, во многом зависит от состава резиновой смеси и значительно снижается при увеличении степени наполнения, а также при введении в композицию добавок, ускоряющих структурную релаксацию.

Вулканизация. Эластомерные герметизирующие жгуты как товарный продукт представляют собой материал, находящийся в сыром (невулканизованном виде). Следует учитывать, что при их применении они не подвергаются вулканизации в классическом понимании процесса поперечного сшивания. Однако важно отметить, что в процессах вакуумной инфузии и автоклавного формования на жгуты действуют разнонаправленные факторы, такие как продолжительная экспозиция при высокой температуре (в зависимости от типов связующих температура процесса может достигать 300 °С) и длительное соприкосновение с горячим воздухом. Подобные явления наблюдаются при формировании крупногабаритных эластомерных изделий. Поэтому знание особенностей процесса вулканизации длинномерных изделий позволит прогнозировать поведение герметизирующих жгутов в процессе формования ПКМ и осуществлять их направленный выбор с учетом применяемых связующих и температурных параметров процесса изготовления ПКМ.

Из многообразия процессов вулканизации длинномерных изделий представляют интерес автоклавное формование, радиационная вулканизация, вулканизация с использованием инфракрасных лучей и вулканизация в расплаве солей. Указанные способы выбраны с учетом как параметров процессов формования ПКМ, так и на основании проведенного анализа полимерной основы резин – каучуков различного химического строения в качестве полимерной основы при разработке рецептур эластомерных герметизирующих жгутов.

Автоклавное формование. Вулканизацию длинномерных резиновых изделий под давлением в паровой, воздушной и паровоздушной среде обычно проводят в специальных аппаратах – автоклавах (вулканизационных котлах). В некоторых случаях вулканизацию в автоклавах осуществляют с применением в качестве теплоносителя горячей (перегретой) воды, азота и других газов. Широко распространена вулканизация под давлением в паровой среде как экономичный, безопасный и регулируемый процесс. В соответствии с законом Менделеева–Клапейрона существует зависимость температуры насыщенного водяного пара от его давления, что позволяет эффективно контролировать и регулировать процесс вулканизации резиновых изделий.

Автоклавы различаются по размерам, по расположению главной оси (горизонтальные и вертикальные), конструкции стенок (одностенные и двустенные), по типу затвора крышки (болтовые и байонетные, т. е. быстродействующие затворы) и вариантами обогрева рабочей зоны (паровая рубашка, змеевик, нагревательные секции) [30].

Процесс вулканизации в автоклавах является периодическим, а в тепловом отношении нестационарным. Максимальная скорость вулканизации в автоклавах обеспечивается при использовании пара с давлением 0,3–0,5 МПа.

Радиационная вулканизация. На современном этапе активно применяется новое направление в технологии производства резиновых изделий, которое позволяет применять ионизирующее излучение в радиационно-химических процессах для получения эластомерных материалов с улучшенными свойствами. Радиационная вулканизация происходит за счет способности эластомеров определенного химического строения образовывать пространственную сетку без добавления вулканизирующих агентов и подвода тепла.

Очень важно, что таким способом можно проводить вулканизацию каучуков, не имеющих двойных связей, таких как силоксановые, фторсилоксановые и этиленпропиленовые. Радиационную вулканизацию проводят при воздействии ионизирующих излучений высокой энергии и с использованием кобальтовых установок ^{60}Co . Радиационная вулканизация крайне эффективна при изготовлении длинномерных резинотехнических изделий на основе силоксановых эластомеров (трубки, шнуры, уплотнительные профили).

Вулканизация с использованием инфракрасных лучей. Вулканизация резин с применением в качестве теплоносителя инфракрасных лучей позволяет получить в зоне сшивания равномерную область теплового обогрева с температурой 180–210 °С. Это очень важно для длинномерных эластомерных изделий. Благодаря способности инфракрасных лучей к быстрому проникновению во внутренние области различных материалов, создаются условия для равномерного прогрева заготовки по толщине. Вулканизация резин инфракрасными лучами проводится с использованием в рецептуре вулканизирующих агентов высокой активности. Так, в случае резин из силоксановых каучуков в качестве вулканизирующего агента (органического пероксида) используется химически активный пероксид бензоила [31]. Шприцованные трубки и профили из резиновых смесей на основе силоксанового каучука с использованием инфракрасных лучей вулканизируют в туннельном вулканизаторе в среде воздуха. Оптимальные свойства профилированных резиновых изделий могут быть достигнуты за 30 с или 1 мин. Для вулканизации резинотехнических изделий толщиной >2 мм применение инфракрасных лучей в качестве теплоносителя малоэффективно.

Вулканизация в расплаве солей. При использовании непрерывных процессов шприцевания и вулканизации для изготовления длинномерных резиновых профилированных изделий необходимо использовать теплоносители, обеспечивающие большую отдачу тепла при высокой температуре. Таким материалом является эвтектический сплав СС-4, представляющий собой смесь нитратов натрия и калия и нитрита натрия, имеющий температуру плавления ~143 °С, обладающий теплостойкостью до 450 °С и хорошо растворимый в воде. Вулканизация в расплаве солей проводится на поточных линиях. Существенным недостатком процесса является деформация тонкостенных и полых профилей. Предотвращают искажение габаритных размеров профилей на линиях, где в качестве теплоносителя применяют взвешенные в нагретом воздушном потоке полые стеклянные шарики (баллотини) или кварцевый песок. В этом случае вулканизация проводится в псевдооживленном слое. Данным методом изготавливают полые профили сложной конфигурации и пористые эластомерные изделия.

Каучуки для герметизирующих жгутов

С учетом задач использования герметизирующих жгутов при формовании ПКМ, они должны иметь комплекс технических характеристик. Это такие свойства, как высокая стойкость к старению, длительному воздействию высоких температур и способность к экспозиции в воздушной среде. Высокая скорость вулканизации для эластомерных жгутов не является обязательной, так как они должны длительно выдерживаться при высоких температурах и легко отделяться от оснастки после завершения формования. Указанные особенности диктуют необходимость разработки рецептур эластомерных жгутов с малыми скоростями вулканизации.

Поэтому считается целесообразным в качестве полимерной основы для изготовления герметизирующих жгутов рассматривать силоксановые каучуки и бутилкаучук. Резины на основе силоксановых каучуков обладают длительной работоспособностью в широком интервале температур (от –60 до +(250–300) °С) и стойки к старению в условиях длительного воздействия воздушной среды. Бутилкаучук за счет высокой

газонепроницаемости имеет хорошую герметизирующую способность. Бутилкаучук обладает малой непредельностью, поэтому резины на его основе имеют высокую стойкость к тепловому старению. Кроме того, он устойчив к длительному воздействию воздушной, паровой и паровоздушной среды, что подтверждается использованием резин на его основе в шинной промышленности в качестве диафрагм и варочных камер форматоров-вулканизаторов.

Силоксановые каучуки

Кремнийорганические полисилоксановые каучуки – высокомолекулярные полимеры с общей формулой $(R_2SiO)_n$ относятся к классу так называемых полуорганических полимеров. Силоксановая природа основной цепи сближает их с неорганическими природными полимерами типа кварца, а наличие углеводородных радикалов, связанных с атомом кремния, определяет их близость к органическим полимерам. Благодаря своей промежуточной природе силоксановые каучуки сочетают черты, присущие обоим классам полимеров. За минимальную область работоспособности полисилоксановых резин можно принять температурный интервал от -50 до $+250$ °С с расширением его пределов для специальных сортов от -100 до -115 °С и от $+300$ до $+315$ °С (кратковременно – до 370 °С).

Молекулы полисилоксанового каучука имеют спиралевидное строение. На один виток приходится шесть звеньев R_2SiO . Взаимное отталкивание органических радикалов приводит к тому, что органосилоксановые полимеры с высокой молекулярной массой (400–700 тыс. и более) являются, по существу, вязкими жидкостями или «псевдоэластомерами». Особенности молекулярного строения силоксановых каучуков необходимо учитывать при составлении рецептур силоксановых резин. Поскольку ненаполненные эластомеры обладают крайне низкой прочностью, для изготовления промышленных резин необходимо использовать активные (усиливающие) наполнители. Следует отметить, что ненаполненные вулканизаты кремнийорганических каучуков обладают малыми значениями сопротивления разрыву, вследствие чего, упоминая о прочности, термостойкости и других качествах полисилоксановых каучуков, подразумевают их наполненные вулканизаты.

Для полисилоксановых каучуков почти все минеральные наполнители являются усиливающими, однако наибольшее усиление дает применение различных сортов кремнекислотных наполнителей. В качестве усиливающих наполнителей обычно используют различные формы кремнезема – в основном пирогенные аэросилы с высокой удельной поверхностью (аэросилы А-300 и А-380), получаемые сжиганием тетрахлорида кремния в потоке водорода, а также белые сажи – кремнеземы, осаждаемые из водных растворов силикатов и имеющие удельную поверхность 50 – 100 м²/г. Ряд смесей может содержать полуактивные наполнители, такие как оксид цинка и диоксид титана. Содержание активных наполнителей в резиновой смеси составляет 20–60 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. К числу других минеральных веществ, включаемых в рецептуру полисилоксановых резин, относятся оксид цинка, силикат алюминия, алюмосиликат натрия, глинозем, цирконаты и фторцирконаты бария и магния.

При изготовлении резин на основе полисилоксанов имеет место сильное взаимодействие силанольных групп активного кремнеземного наполнителя с концевыми гидроксильными группами каучука, что приводит к преждевременному (в течение 0,5–4 ч) структурированию резиновой смеси после окончания смешения с образованием сетчатой структуры. Описанные явления отрицательно влияют на технологические свойства композиций и осложняют последующую вулканизацию. Этот недостаток устраняется добавлением в рецептуру так называемых антиструктурирующих добавок – низкомолекулярных силоксанов с концевыми группами. Вводимые в композицию добавки (2–10 мас. ч.), взаимодействуя с активными наполнителями, блокируют их, препятствуя образованию сетчатой структуры между макромолекулами каучука и частицами наполнителя. Наиболее активные антиструктурирующие добавки позволяют перерабатывать эластомерные композиции в течение 1 года после их изготовления.

Сера не используется в качестве вулканизирующего агента для силиконовых каучуков. Полисиликоновые каучуки вулканизируют главным образом перекисями. Для этого применяют органические пероксиды различного химического строения в дозировках 0,5–1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Выпускаемые на основе полисиликоновых каучуков резины можно разделить по наиболее характерным свойствам или областям их применения на следующие группы: общего назначения, обладающие низкой усадкой, высокотермостойкие, высокоморозостойкие, обладающие высокой прочностью на разрыв и раздир, изоляционные и стойкие к действию растворителей.

Свойства силиконовых резин определяются как химическим строением каучука, так и применяемыми наполнителями и другими специальными ингредиентами. Так, низкоусадочные смеси создаются на основе силиконовых каучуков, содержащих винильные группы, а высокую морозостойкость резинам придают фенолсодержащие полисиликоновые каучуки. Наиболее высокими физико-механическими показателями обладают резины на основе метилфенилвинилсиломеров, наполненных этерифицированной кремнекислотой. Высокую маслостойкость проявляют вулканизаты фтор- и нитрилсиликоновых каучуков. Наиболее морозостойкими (сохраняющими эластичность до температуры от -80 до -90 °С) являются резины на основе каучука СКТЭ-30, содержащие этильные звенья, а также на основе каучуков СКТФВ-2101, СКФВ-2103 и СКТФВ-803, содержащие 8–10 % (мольн.) дифенилсиликоновых звеньев.

Основными потребителями силиконов являются авиационная (герметизирующие и уплотняющие прокладки, мембраны, гибкие соединения, воздухопроводы, амортизаторы и другие детали, работающие в условиях резкого перепада температур, в атмосфере озона и т. п.) и электропромышленность (герметизация электронной аппаратуры; изоляция проводов и кабелей, работающих при повышенной температуре во влажной среде и морской воде; антиобледенители; беспроводные обогреватели и т. п.). Горение полисиликоновых резин не сопровождается выделением токсичных продуктов и оставляет изолирующий слой – диоксид кремния.

Анализируя характеристики силиконового каучука и резин на его основе, необходимо отметить, что они могут использоваться для изготовления герметизирующих жгутов. При разработке эластомерных композиций новых марок необходимо применять полуактивные наполнители, использовать активные марки антиструктурирующих добавок и снижать дозировку вулканизирующего агента. Диапазон применения силиконовых каучуков для изготовления ПКМ – формование при температурах до 300 °С.

Бутилкаучук

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим (1–5 % (по массе)) количеством изопрена, который получают катионной сополимеризацией указанных мономеров в присутствии катализаторов Фриделя–Крафтса.

Изобутиленовая основа бутилкаучука обуславливает его низкую газо- и влагопроницаемость. По газонепроницаемости он превосходит все известные каучуки, за исключением тиокола и этиленпропиленового каучука. Это объясняется большим количеством стерических препятствий вследствие наличия метильных групп и малой подвижностью основной макромолекулярной цепи полимера из-за малого количества двойных связей. Газопроницаемость бутилкаучука при комнатной температуре значительно меньше, чем у содержащих двойные связи полидиенов; в 12 раз меньше, чем у натурального каучука и в 37 раз меньше, чем у бутадиенового каучука.

Еще одна из особенностей бутилкаучука, которая отличает его от натурального и бутадиен-стирольного каучука, – низкая непредельность, составляющая ~3 % от непредельности натурального каучука. Этим, прежде всего, объясняются такие ценные свойства бутилкаучука, как прекрасная стойкость к действию кислорода, озона и различных химических агентов. На свойства бутилкаучука влияет также молекулярная масса, степень разветвленности и др.

В промышленности для улучшения эксплуатационных свойств бутилкаучука его модифицируют галогенами – хлором или бромом. Резины из галобутилкаучуков обладают всем комплексом технических характеристик, которыми обладают резины из бутилкаучука, но по сравнению с бутилкаучуком имеют худшие морозостойкость и светостойкость. Введение галогена в макромолекулу бутилкаучука позволяет придать каучуку и резинам на его основе ряд ценных технических свойств – прежде всего высокую адгезию к корду и повышенную скорость вулканизации. Это важно для шинной промышленности при изготовлении конфекционных деталей.

Изготовление резиновых смесей из бутилкаучука, их каландрование, шприцевание и вулканизацию проводят на стандартном оборудовании, применяемом в резиновой промышленности, но переработка бутилкаучука имеет ряд особенностей. Бутилкаучук не совулканизуется с каучуками общего назначения вследствие значительного отличия в скорости вулканизации (вулканизационной активности). Поэтому бутилкаучук желателно перерабатывать на отдельных вальцах или резиносмесителях. В случае отсутствия отдельного оборудования имеющиеся вальцы или резиносмесители (до переработки на них бутилкаучука) должны быть полностью очищены от остатков ингредиентов и каучуков общего назначения.

Следует отметить, что бутилкаучук легко совмещается и совулканизуется с этиленпропиленом, галобутил- и хлоропреновыми каучуками, полиизобутиленобутиленом, полиэтиленом, полипропиленом.

Бутилкаучук достаточно стоек к воздействию кислорода и солей переменной валентности. При воздействии ультрафиолетовых лучей, ионизирующих излучений и механических нагрузок он заметно деструктурируется, но устойчив к действию воды, кислот, легко реагирует с галогенами на свету, при этом наблюдается быстрое уменьшение молекулярной массы. Для бутилкаучука характерны реакции, протекающие по двойным связям изопренильных звеньев. В процессе старения происходит сшивание бутилкаучука преимущественно по имеющимся двойным связям.

В случае применения композиций бутил- и галобутилкаучуков при изготовлении герметизирующих жгутов и разработке новых резин на их основе следует учесть ряд особенностей. Для смесей из бутилкаучука в качестве вулканизирующих агентов необходимо применять фенолформальдегидные смолы в увеличенных дозировках, так как они обладают дополнительным пластифицирующим действием. Температурный диапазон эксплуатации – до 200 °С. В случае необходимости повышения термостойкости до 210–215 °С в качестве вулканизирующих агентов возможно использовать динитрозосоединения или п-хинондиоксид. В случае использования жгута с повышенной температурой формования (>200 °С) – за счет возможного совмещения бутилкаучука с более термостойкими каучуками – необходимо применять галобутилкаучук.

Заключения

Описаны основные закономерности при разработке рецептуры и технологии изготовления, а также технологические и эксплуатационные показатели длинномерных эластомерных материалов, применяемых в качестве герметизирующих жгутов для процесса вакуумной инфузии и других методов формования ПКМ. Даны рекомендации по разработке рецептур эластомерных герметизирующих жгутов из каучуков различного химического строения, что позволит повысить качество эластомерных композиций при разработке жгутовых материалов новых марок и расширить их ассортимент.

Список источников

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: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1. С. 25–26.
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. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносов А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного значения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
7. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
8. Каллистер У., Ристич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры). СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 896 с.
9. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. Liquid Moulding Technologies. Wood Head Publishing and SAE International, 1997. P. 42–57.
10. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
11. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 03.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
12. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2016. 820 с.
13. Дуюнова В.А., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.И., Сидельников В.В., Сомов А.В. Методы формообразования металлополимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-6-65-77.
14. Славин А.В., Донецкий К.И., Хрульков А.В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025–2035 гг. (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-11-81-92.
15. Донецкий К.И., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-6-58-67.
16. Хрульков А.В., Донецкий К.И., Усачева М.Н., Горянский А.И. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2022. № 7 (113). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-7-50-62.
17. Белинис П.Г., Донецкий К.И., Лукьяненко Ю.В., Рогожников В.Н., Майер Ю., Быстрикова Д.В. Объемно-армирующие цельнотканые преформы для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
18. Vacuum injection process for manufacturing fiber reinforced composite products involves evacuating second chamber causing resin to flow into preform in adjacent evacuated first chamber: pat. 10013409 DE; appl. 17.03.00; publ. 23.04.00.
19. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. 1385 с.
20. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
21. Федюкин Д.П., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
22. Махлис Ф.А., Федюкин Д.П. Терминологический справочник по резине. М.: Химия, 1989. 400 с.

23. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 502 с.
24. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн-А, 2002. 432 с.
25. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. 4-е изд. М.: Химия, 1978. 528 с.
26. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий / под общ. ред. Ю.Ф. Шутилина. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
27. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 т. Казань: Изд-во КГТУ, 2010. 1084 с.
28. Каучук и резина. Наука и технология / пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
29. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. 383 с.
30. Лепетов В.А., Юрцев Л.Н. Расчеты и конструирование резинотехнических изделий. Изд. 3-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1987. 406 с.
31. Шетц М. Силиконовый каучук. М.: Химия, 1975. 400 с.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, vol. 1, pp. 25–26.
3. Kablov E.N. The sixth technological order. *Nauka i zhizn*, 2010, no. 4, pp. 2–7.
4. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 346–348.
5. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
6. Kolpachkov E.D., Petrova A.P., Kurnosov A.O., Sokolov I.I. Methods of molding aviation products from PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 03, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
7. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
8. Callister U., Ristic D. *Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 896 p.
9. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. *Liquid Moulding Technologies*. Wood Head Publishing and SAE International, 1997, pp. 42–57.
10. Kryzhanovsky V.K., Kerber M.L., Burlov V.V. *Manufacture of products from polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2004, 464 p.
11. Tkachuk A.I., Donetsky K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: March 03, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
12. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. 2nd ed. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2016, 820 p.
13. Duyunova V.A., Serebrennikova N.Yu., Nefedova Yu.N., Sidelnikov V.V., Somov A.V. Methods of forming metal-polymer composite materials (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-65-77.
14. Slavin A.V., Donetskiy K.I., Khruikov A.V. Prospects for the use of polymer composite materials in aircraft structures in 2025–2035 (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-11-81-92.

15. Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.118577/2307-6046-2022-0-6-58-67.
16. Khrulkov A.V., Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Goryansky A.N. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.118577/2307-6046-2022-0-7-50-62.
17. Belinis P.G., Donetskiy K.I., Lukyanenko Yu.V., Rogozhnikov V.N., Mayer Yu., Bystrikova D.V. Volume reinforcing solid-woven preforms for manufacturing of polymer composite materials (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 18–26. DOI: 10.118577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
18. *Vacuum injection process for manufacturing fiber reinforced composite products involves evacuating second chamber causing resin to flow into preform in adjacent evacuated first chamber*: pat. 10013409 DE; appl. 17.03.00; publ. 23.04.00.
19. *A large reference book of rubber workers*: at 2 parts. Moscow: Tekhinform, 2012, 1385 p.
20. *Technology of rubber: Formulation and testing*: trans. from Engl. Ed. J.S. Dick. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010, 620 p.
21. Fedyukin D.P., Makhlis F.A. *Technical and technological properties of rubbers*. Moscow: Khimiya, 1985, 240 p.
22. Makhlis F.A., Fedyukin D.L. *Terminological guide to rubber*. Moscow: Chemistry, 1989, 400 p.
23. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. *Technology of elastomeric materials*. Moscow: NPPA "Istek", 2009, 502 p.
24. Agayants I.M. *Five centuries of rubber and rubber*. Moscow: Modern-A, 2002, 432 p.
25. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. *General rubber technology*. 4th ed. Moscow: Khimiya, 1978, 528 p.
26. Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. *Manufacture of rubber technical products*. Ed. Yu.F. Shutilin. Voronezh: Voronezh State Tech. Acad., 2007, 972 p.
27. Grishin B.S. *Materials of the rubber industry (information-analytical database)*: in 2 vols. Kazan: KSTU, 2010, 1084 p.
28. *Rubber and resins. Science and technology*: trans. from Engl. Ed. A.A. Berlin, Yu.L. Morozov. Dolgoprudny: Intellect, 2011, 768 p.
29. Nudelman Z.N. *Fluororubbers: basics, processing, application*. Moscow: RIAS, 2007, 383 p.
30. Lepetov V.A., Yurtsev L.N. *Calculations and design of rubber products*. 3rd ed., rev. and add. Leningrad: Khimiya, 1987, 406 p.
31. Shetz M. *Silicone rubber*. Moscow: Khimiya, 1975, 400 p.

Информация об авторах

Чайкун Александр Михайлович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Боброва Инна Игоревна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Герасимов Дмитрий Михайлович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Сергеев Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander M. Chaykun, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Inna I. Bobrova, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Dmitry M. Gerasimov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexander V. Sergeev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.04.2023.
 The article was submitted 24.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing 07.04.2023.