

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

## **ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ РЕЦЕПТУР ДЛЯ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН**

*Рассмотрены особенности создания рецептур морозостойких резин. Исследовано влияние каучуков и ингредиентов на свойства морозостойких резин.*

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

*A.M. Chaykun<sup>1</sup>, O.A. Eliseev<sup>1</sup>, I.S. Naumov<sup>1</sup>, M.A. Venediktova<sup>1</sup>*

## **COMPOUNDING PRINCIPLES IN THE FIELD OF FROST-RESISTANT RUBBERS**

*Features of compounding of cold-resistant rubber compositions are considered. An influence of raw rubbers and components on properties of frost-resistant rubbers is investigated.*

**Keywords:** frost resistance, raw rubbers, rubber compounds.

---

<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

Под морозостойкостью резин понимают их способность сохранять эксплуатационные свойства при низких температурах. Морозостойкость определяется совместным действием двух процессов – стеклования и кристаллизации. Одной из основных областей применения морозостойких резин является авиация и космонавтика. Особенностью работы низкотемпературных резин в области авиации и космонавтики является сочетание морозостойкости с высокой озоно- и атмосферостойкостью, эксплуатацией во всепогодных условиях, а ряде случаев необходима и стойкость к воздействию агрессивных сред, таких как масла и гидравлические жидкости, при обеспечении работоспособности изделий в широком температурном диапазоне эксплуатации [1–14].

Морозостойкость резин характеризуется температурой хрупкости, т. е. температурой, при которой полимер разрушается при механическом воздействии, определяемом в стандартных условиях механического нагружения (ГОСТ 7912). По ГОСТ 408 морозостойкость резин при растяжении характеризуется коэффициентом морозостойкости, который определяется отношением относительного удлинения под нагрузкой при отрицательной температуре к удлинению при 23°C. Коэффициент морозостойкости резин по эластическому восстановлению после сжатия  $K_v$  (ГОСТ 13808) обычно используют для характеристики уплотнительных резин. За рубежом часто используют метод Гемана – определение температуры, при которой модуль жесткости резины увеличивается в определенное число раз по сравнению с модулем, определенным при комнатной температуре. Морозостойкость резин на основе аморфных каучуков характеризуется минимальной рабочей температурой, при которой сохраняется необходимый уровень показателей, обеспечивающих работоспособность изделия.

### **Принципы создания морозостойких резин**

**Выбор типа каучука.** Морозостойкие резины изготавливают, как правило, из морозостойких каучуков с низкой температурой стеклования, в которых затруднена кристаллизация. Наличие в главной цепи каучука двойных связей (СКД, СКИ, НК, БСК,

БК) и простых эфирных (ПОЭ, ПОМ, ЭХГК, силоксановый каучук) обеспечивает повышенную морозостойкость резин. Наименее морозостойки каучуки, в главной цепи которых отсутствуют двойные связи, а в боковых цепях содержатся полярные группы (СКФ, АК, ХСПЭ). Резины из каучуков, содержащих двойные связи в главной цепи и полярные боковые группы (СКН, ХПК), имеют промежуточную морозостойкость.

**Введение пластификаторов.** Наряду с подбором каучуков наиболее эффективным способом снижения температуры стеклования ( $T_c$ ) является введение пластификаторов. Следует различать пластификаторы, которые понижают  $T_c$ , т. е. улучшают морозостойкость, и мягчители, которые улучшают технологические свойства резин, не оказывая заметного влияния на их морозостойкость. Из всего многообразия пластификаторов для получения морозостойких резин в основном используют сложные эфиры – фталаты, себацинаты, адипинаты: это дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилсебацинат (ДБС) и ряд других пластификаторов. Выбор типа и содержания пластификатора зависит от применяемого каучука и показателя, по которому оценивается морозостойкость. При этом следует учитывать не только возможность снижения физико-механических показателей резин, но и многочисленные диффузионные процессы, протекающие в резинах при их хранении и эксплуатации. Миграция пластификаторов из резин в воздух, а также в углеводородные среды при контакте резинотехнических изделий (РТИ) с рабочими жидкостями, особенно при повышенных температурах, может быть причиной снижения морозостойкости резин при увеличении времени хранения и эксплуатации. Основная часть пластификаторов экстрагируется из резин на первых стадиях набухания в рабочих средах, затем скорость процесса существенно снижается. Полиэфирные пластификаторы вымываются с меньшей скоростью по сравнению с другими, т. е. обеспечивают длительное сохранение морозостойкости и высокий ее уровень. Для создания морозостойких резин значительный интерес представляют недавно появившиеся на рынке сырья пластификаторы: ДАЭНДК – смесь сложных эфиров, полученных переэтерификацией диметилловых эфиров низших дикарбоновых кислот со смесью спиртов и их высококипящих эфиров; ДБЭА – дибутоксипиридиладипинат; ТХЭФ – трихлорэтилфосфат; ЭДОС – смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров; ПЭФ-1 – смесь монофениловых эфиров этиленгликоля и фенолгликоля. В последнее время предлагаются новые способы введения пластификаторов – это пластификация набуханием, заключающаяся в выдержке изделия в пластификаторе, что позволяет получать резины с уменьшенной на 5–10°C температурой стеклования по сравнению с резинами, полученными традиционным способом. Также исследуется возможность использования низкомолекулярных полимеров для создания не вымываемых жидкостями пластификаторов. Для этого используются низкомолекулярный полиэтилен, низкомолекулярный модифицированный атактический полипропилен или привитой полисилоксан, однако проблема создания не вымываемых пластификаторов до сих пор не решена.

**Влияние вулканизирующей группы.** Правильный выбор вулканизирующей группы является важным рецептурным фактором повышения морозостойкости резин. Сшивание каучуков приводит к уменьшению свободного объема и повышению  $T_c$ , снижению коэффициента морозостойкости. В то же время увеличение до определенной степени густоты сетки повышает коэффициент морозостойкости резин на основе полярных и неполярных каучуков в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние, т. е. при температурах на 10–15°C выше  $T_c$ . Для резин на основе полярных каучуков серной вулканизации превалирует первый эффект, для резин пероксидной вулканизации – второй. Для неполярных каучуков повышение коэффициента морозостойкости при увеличении плотности сшивок наблюдается для резин как серной, так и пероксидной вулканизации. Для кристаллизующихся каучуков влияние образующихся при вулканизации структур на морозостойкость проявляется, прежде всего, в наруше-

нии регулярности цепей макромолекул. Для резин на основе каучуков общего назначения наиболее сильное замедление кристаллизации достигается при использовании вулканизирующих групп, приводящих к образованию полисульфидных связей и модификации цепи полимера в присутствии ускорителей типа альтакса и каптакса. Весьма эффективно использовать вулканизирующую систему, содержащую серу и сульфенамидные ускорители. В меньшей степени замедляют кристаллизацию системы с тиурамом без серы или с малым ее содержанием (0,5 мас. ч.), а также пероксиды, т. е. когда вулканизационная сетка образована преимущественно моносулфидными и С–С-связями.

**Выбор наполнителя.** Влияние наполнителя на морозостойкость резин определяется особенностями структуры, возникающей при взаимодействии наполнителя с каучуком. Введение технического углерода, как правило, не изменяет  $T_c$  резин, однако существенно влияет на их поведение в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние. Коэффициент морозостойкости снижается с увеличением дисперсности технического углерода и его содержания в резине, причем этот эффект заметен для неполярных каучуков.

**Смеси каучуков.** В ряде случаев для повышения морозостойкости в резиновые смеси на основе одного каучука добавляют второй, а иногда и третий, каучук с хорошими низкотемпературными свойствами. Такие композиции обычно являются термодинамически несовместимыми, для них характерно наличие двух температур стеклования. Коэффициенты морозостойкости смесей эластомеров в каждом конкретном случае зависят от соотношения компонентов в смеси, типа вулканизирующей группы, способа приготовления композиции и других факторов. Примером таких смесей являются смеси СКИ-3 и СКД, СКИ-3, СКД и СКМС-30АРКМ-15, нашедшие широкое применение, например, в шинных резинах.

Правильный выбор смесей каучуков, вулканизирующей группы и наполнителя позволяет получать резины, работоспособные при температурах от  $-45$  до  $-55^\circ\text{C}$  с использованием недорогих и доступных каучуков. Более сложным является создание морозостойких резин с высокой агрессивностью. Для этого используют такие технические приемы, как поверхностная модификация.

**Требования к резинам для арктического применения.** Резины, из которых изготавливают технические изделия, предназначенные для эксплуатации в районах с холодным климатом (исполнение ХЛ по ГОСТ 15150), должны соответствовать техническим требованиям приложения 4 к ГОСТ 14892. Согласно этим требованиям, такие резины должны иметь  $K_v$  при работе на воздухе при температуре  $-60$  и  $-50^\circ\text{C}$  не менее 0,2 и 0,4–0,5 соответственно, температуру хрупкости в пределах от  $-60$  до  $-70^\circ\text{C}$  в зависимости от группы деталей и твердости резин. При работе в топливах, маслах и гидравлических жидкостях коэффициент морозостойкости резин при температуре  $-50^\circ\text{C}$  должен составлять 0,2–0,3, а температура хрупкости – от  $-50$  до  $-60^\circ\text{C}$  в зависимости от вида деталей, типа рабочей среды и твердости резины. Прочность связи резины с металлом (по ГОСТ 209) для резинометаллических деталей должна быть не менее 2 МПа.

Таким образом, описанные закономерности позволяют правильно учитывать факторы, определяющие свойства резин при отрицательных температурах, что позволяет целенаправленно создавать рецептуры резин и прогнозировать их поведение в конкретных условиях эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: ООО «Техинформ». 2012. 1385 с.
2. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО «ПИФ РИАС». 2007. 383 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 г. //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.

4. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Переработка и модифицирование эластомерных материалов во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.
5. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине. М.: Химия. 1989. 400 с.
6. Технология резины: Рецептуростроение и испытания /Под ред. Дика Дж.С.; Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 620 с.
7. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 637 с.
8. Говорова О.А., Вишницкий А.С., Чубарова Г.В., Морозов Ю.Л. Разработка атмосферостойких резин с улучшенными низкотемпературными и адгезионными свойствами //Каучук и резина. 1999. №2. С. 18–20.
9. Маскулюинате О.Е., Морозов Ю.Л., Сухинин Н.С. и др. Влияние способа введения пластификатора на свойства парафинатных каучуков БНКС и стандартные резины на их основе //Каучук и резина. 2006. №3. С. 14–17.
10. Петрова Н.Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата //Каучук и резина. 2005. №6. С. 27–29.
11. Петрова Н.Н., Портнягина В.В. Резины на основе смесей пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена //Каучук и резина. 2007. №4. С. 8–11.
12. Кучерский А.М., Вараксин М.Е., Глейзер Л.Б. Влияние плотности сшивания резин на их морозостойкость //Каучук и резина. 1987. №11. С. 18–20.
13. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.
14. Чайкун А.М., Наумов И.С., Елисеев О.А. Фторсилоксановые резины: некоторые аспекты применения //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 35–36.
15. Анисимов Б.Ю., Дыбман А.С., Имянитов Л.С., Поляков С.А. Гидрирование бутадиеннитрильных каучуков //Каучук и резина. 2007. №2. С. 32–38.
16. Корнев Ю.В., Яновский Ю.Г., Бойко О.В. и др. Нанодисперсный минерал шунгит – новый усиливающий наполнитель для эластомерных композиций //Промышленное производство и использование эластомеров. 2011. №4. С. 36–41.
17. Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В., Казакова А.С., Глухова А.А. Влияние сочетаний ингредиентов на химическую активность полиизопренов //Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. №4. С. 415–418.

#### REFERENS LIST

1. Bol'shoj spravochnik rezinshhika [Big reference book of a specialist of rubber industry]. V 2 ch. M.: ООО «Tehinform». 2012. 1385 s.
2. Nudel'man Z.N. Ftorkauchuki: osnovy, pererabotka, primenenie [Fluoroelastomers: bases, processing, application]. M.: ООО «PIF RIAS». 2007. 383 s.
3. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki do 2030 g. [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing till 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
4. Eliseev O.A., Krasnov L.L., Zajceva E.I., Savenkova A.V. Pererabotka i modifitsirovanie jelastomernyh materialov vo vseklimatecheskikh uslovijah [Processing and modifying of elastomeric materials in the all climate conditions] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.
5. Mahlis F.A., Fedjukin D.L. Terminologicheskij spravochnik po rezine [Terminological reference book on rubber]. M.: Himija. 1989. 400 s.
6. Tehnologija reziny: Recepturostroenie i ispytaniya [Technology of rubber: Recipe structure and tests] /Pod red. Dika Dzh.S.; Per. s angl. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2010. 620 s.
7. Shvejcer F.A. Korrozija plastmass i rezin [Corrosion of plastic and rubbers]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2010. 637 s.
8. Govorova O.A., Vishnickij A.S., Chubarova G.V., Morozov Ju.L. Razrabotka atmosferostojkih rezin s uluchshennymi nizkotemperaturnymi i adgezionnymi svojstvami [Development of weather-proof rubbers with the improved low-temperature and adhesive properties] //Каучук и резина. 1999. №2. С. 18–20.
9. Maskuljuinate O.E., Morozov Ju.L., Suhinin N.S. i dr. Vlijanie sposoba vvedenija plastifikatora na

- svojstva parafinatyh kauchukov BNKS i standartnye reziny na ih osnove [Influence of a way of introduction of softener on properties the paraffinate BNKS rubbers and standard rubbers on their basis] //Kauchuk i rezina. 2006. №3. S. 14–17.
10. Petrova N.N. Osobennosti sozdaniya rezin uplotnitel'nogo naznachenija dlja jekspluacii v uslovijah holodnogo klimata [Features of creation of rubbers of sealing appointment for operation in the conditions of a frigid climate] //Kauchuk i rezina. 2005. №6. S. 27–29.
  11. Petrova N.N., Portnjagina V.V. Reziny na osnove smesej propilenoksidnogo kauchuka i politetraftorjetilena [Rubbers on the basis of mixes of propylene-oxide rubber and polytetrafluoroethylene] //Kauchuk i rezina. 2007. №4. S. 8–11.
  12. Kucherskij A.M., Varaksin M.E., Glejzer L.B. Vlijanie plotnosti sshivaniya rezin na ih morozostojkost' [Influence of density of sewing together of rubbers on their frost resistance] //Kauchuk i rezina. 1987. №11. S. 18–20.
  13. Savenkova A.V., Chursova L.V., Eliseev O.A., Glazov P.A. Germetiki aviacionnogo naznachenija [Sealants of aviation appointment] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №3. S. 40–43.
  14. Chajkun A.M., Naumov I.S., Eliseev O.A. Ftorsiloksanovye reziny: nekotorye aspekty primeneniya [Fluorosiloxane rubbers: some aspects of application] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №2. S. 35–36.
  15. Anisimov B.Ju., Dybman A.S., Imjanitov L.S., Poljakov S.A. Gidrirovaniye butadien-nitril'nyh kauchukov [Hydrogenation butadiene – nitrile rubbers] //Kauchuk i rezina. 2007. №2. S. 32–38.
  16. Kornev Ju.V., Janovskij Ju.G., Bojko O.V. i dr. Nanodispersnyj mineral shungit – novyj usilivajushhij napolnitel' dlja jelastomernyh kompozicij [Nanodisperse mineral shungite – a new strengthening filler for elastomeric compositions] //Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie jelastomerov. 2011. №4. S. 36–41.
  17. Shutilin Ju.F., Karmanova O.V., Kazakova A.S., Gluhova A.A. Vlijanie sochetanij ingredientov na himicheskiju aktivnost' poliizoprenov [Influence of combinations of ingredients on chemical activity of polyisoprenes] //Kondensirovanye sredy i mezhfaznye granicy. 2010. T. 12. №4. S. 415–418.