

А.М. Чайкун¹, И.С. Наумов¹, О.А. Елисеев¹

ФТОРСИЛОКСАНОВЫЕ РЕЗИНЫ: НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Представлены фторсилоксановые резины отечественного и иностранного производства, нашедшие широкое применение в изделиях авиационной техники. Даны их основные эксплуатационные характеристики и особенности применения.

Ключевые слова: резины, фторсилоксановые резины, высокомолекулярные каучуки.

А.М. Chaykun¹, I.S. Naumov¹, O.A. Eliseev¹

FLUORO-SILICONE RUBBERS: SOME ASPECTS OF APPLICATION

Foreign and home-made fluoro-silicone rubbers widely used in aviation are presented. Their main operational characteristics and features of application are given.

Keywords: rubbers, fluoro-silicone rubbers, high-molecular rubbers.

¹ 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

В ряде случаев к резинам на основе специальных каучуков, работающих в экстремальных условиях авиации и космонавтики, помимо общих требований (эластичность, износостойкость, атмосферо- и озоностойкость) предъявляются дополнительные требования одновременной стойкости к агрессивным средам, таким как топлива и масла, в сочетании с работоспособностью в широком диапазоне положительных (250°C) и отрицательных (-60°C) температур. Известно, что резины на основе фторкаучуков, обладая высокой топливостойкостью и атмосферостойкостью, недостаточно морозостойки. Резины на основе силоксановых каучуков работоспособны на воздухе в широком температурном диапазоне, однако имеют низкую топливо- и маслостойкость. Проблема была решена при разработке высокомолекулярных фторсилоксановых каучуков, которые имеют сбалансированное сочетание стойкости к агрессивным средам с работоспособностью в широком температурном диапазоне эксплуатации [1–7].

Фторсилоксановые каучуки можно рассматривать как силоксановые, у которых заместитель в боковой цепи у атома кремния заменен на трифторпропильную группу. Гибкость основной силоксановой цепи обуславливает их высокую морозостойкость, большое значение энергии полярной связи –Si–O– в основной цепи (~450 кДж/моль) придает им высокую термическую стойкость, а наличие фтора обеспечивает топливостойкость. Организация промышленного производства эластомеров с трифторпропильными группами была осуществлена в различных странах, но наиболее успешно и широко – в США и СССР для авиационной и космической промышленности. Основные марки фторсилоксановых каучуков: LS 63и фирмы «Torgay Silicone» и Silastic LS-420 компании «Dow Corning», а также отечественные марки СКТФТ-50 и СКТФТ-100. Отечественная технология синтеза высокомолекулярных фторсилоксановых каучуков была разработана во ВНИИСК им. С.В. Лебедева.

Самыми распространенными представителями фторсилоксановых каучуков являются: линейный полимер полиметил(3,3,3-трифторпропилсилоксан) и его сополимер с диметилсилоксановыми звеньями. Они обладают термостойкостью, близкой к термостойкости силоксановых каучуков, и маслостойкостью на уровне каучука СКН-40. По-

этому, несмотря на высокую стоимость, они используются для обеспечения сочетания маслостойкости с очень высокой морозостойкостью (в основном при изготовлении уникальных изделий).

Особый интерес с точки зрения морозостойкости представляют резины на основе сополимера СКТФТ-50 с содержанием 50% (мольн.) 3,3,3-трифторпропилметилсилоксановых и 50% (мольн.) диметилсилоксановых звеньев. Они не кристаллизуются до температур -90°C и не требуют дополнительного введения пластификаторов, улучшающих морозостойкость, т. е. не теряют морозостойкость при длительной эксплуатации. Менее морозостойки резины на основе каучука СКТФТ-100. Их рекомендуется эксплуатировать при температурах до -50°C , так как при более низких температурах активно развиваются процессы микрокристаллизации. Морозостойкость изменяется при изменении содержания трифторпропильных звеньев. Так, значения коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению (K_B) при температуре -55°C резин из каучуков, содержащих 0, 25, 50, 75 и 100% (мольн.) трифторпропильных звеньев составляют 0,85; 0,55; 0,46 и 0,2 соответственно, а K_B резин из каучуков марок СКТФТ-50 и СКТФТ-100 составляют 0,6 и 0,2 [1, Т. 2, С. 96]. Несмотря на это резины на основе высокомолекулярных фторсилоксановых каучуков являются наиболее морозостойкими материалами для эксплуатации в топливах и других углеводородных средах.

Следует отметить, что все свойства резин на основе высокомолекулярных фторсилоксановых каучуков находятся в прямой зависимости от содержания в них трифторпропильных звеньев, связанных с атомом кремния в основной цепи. При повышении содержания трифторпропильных звеньев повышается температура стеклования (снижается морозостойкость), возрастают стойкость к жидким углеводородным средам и гидролитическая стабильность, снижаются диэлектрические характеристики и термостойкость.

На основе фторсилоксановых каучуков отечественной промышленностью производятся серийные резины марок 51-1434 (температура эксплуатации: -60°C), 51-1570 и 51-1479 (температура эксплуатации: -70°C). Выпускаются также резины марок серии ФС: ФС-55-1 и ФС-55-2 – для изделий, предназначенных для работы при температуре -60°C ; ФС-55 и ФС-55-3 – для изделий, предназначенных для работы при температуре -55°C . Как и для ряда высокомолекулярных силоксановых каучуков, при необходимости продолжительной эксплуатации изделий из резин на основе каучука СКТФТ-100 следует проверять их длительную морозостойкость.

Основные свойства резин из фторсилоксановых каучуков:

Условная прочность при растяжении	6–8 МПа
Относительное удлинение при разрыве	~150–250%
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при температуре -60°C	0,25–0,4
Относительная остаточная деформация после сжатия (испытание на воздухе при 200°C , 24 ч)	20–45%
Изменение массы образца в топливе ТС-1 (выдержка при 150°C , 24 ч)	10–15%

В последнее время в ООО «Пента» разработаны и серийно выпускаются фторсилоксановые резины новых марок (см. таблицу).

Свойства фторсилоксановых резин*

Показатели	Значения показателей для пентасилов марок					
	ФС-402	ФС-602	ФС-608	ФС-611	ФС-751	ФС-802
Плотность, г/см^3	1,40	1,44	1,45	1,49	1,57	1,55
Твердость по Шору А	40	62	75	69	78	80
Условная прочность при растяжении, МПа	8,3	9	8	7	6,6	7,6
Относительное удлинение при разрыве, %	350	300	270	200	130	170
Сопrotивление раздиру, кН/м	16	20	23	16	12	18
Остаточная деформация после сжатия (испытание при 174°C , 22 ч), %	8	12	10	8	25	15

* Каталог продукции ООО «Пента». М. 2012.

С учетом высокой стоимости фторсилоксановых резин эти материалы нашли ограниченное применение в промышленности. Однако, обладая высокой морозостойкостью в сочетании со стойкостью к действию топлив и других углеводородных сред, резины на основе высокомолекулярных фторсилоксановых каучуков применяют в основном в конструкциях авиационной и космической техники. Так, уплотнения контактных узлов при стыковке космических кораблей или многие уплотнители крыльевых, топливных отсеков и агрегатов самолетов выполнены из фторсилоксановых резин.

Дальнейшее развитие фторсилоксановые резины получают при создании и использовании в качестве полимерной основы новых высокомолекулярных каучуков нелинейной структуры, каучуков с фторалкильными радикалами с повышенной степенью фторирования, фторсилоксановых блоксополимеров, позволяющих применять литьевые технологии при изготовлении резино-технических изделий. Кроме того, в последние годы с развитием мировых технологий наблюдается существенное снижение стоимости фторсилоксановых резин, что в недалеком будущем обеспечит их доступность и широкое применение во многих отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика: В 2 ч. М.: Техинформ. 2012. 1385 с.
2. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: «ПИФ РИАС». 2007. 383 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №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. №S. 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: Пер. с англ. /Под ред. Дика Дж. С. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 620 с.
7. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 637 с.

REFERENS LIST

1. Bol'shoj spravochnik rezinshhika [Big reference book of a specialist of rubber industry]: V 2 ch. M.: Tehinform. 2012. 1385 s.
2. Nudel'man Z.N. Ftorkauchuki: osnovy, pererabotka, primenenie [Fluoroelastomers: bases, processing, application]. M.: «PIF RIAS». 2007. 383 s.
3. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki do 2030 goda [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing till 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
4. Eliseev O.A., Krasnov L.L., Zajceva E.I., Savenkova A.V. Pererabotka i modifitsirovanie j elastomernyh materialov vo vseklimatechskih uslovijah [Processing and modifying of elastomeric materials in the weatherproof conditions] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 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: Formulary structure and tests]: Per. s angl. /Pod red. Dika Dzh. S. 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.