

УДК 678.7

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-17-24

М.А. Венедиктова¹, И.С. Наумов¹, А.М. Чайкун¹, О.А. Елисеев¹**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ ФТОРСИЛОКСАНОВЫХ И СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ (обзор)**

В обзоре описаны современные тенденции развития фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе. Такой подход представляется крайне актуальным, так как значительное увеличение интенсивности эксплуатации авиационной техники диктует новые требования к резинам, применяемым для изготовления соответствующих деталей. Это, прежде всего, увеличение температурного режима эксплуатации и повышение эксплуатационных характеристик. Поэтому представляет особый интерес совершенствование рецептур резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков, так как они обеспечивают широкий температурный режим эксплуатации изделий из них и обладают высокими рабочими характеристиками. Резины на основе силоксановых каучуков работоспособны на воздухе в широком температурном диапазоне, однако имеют низкую топливо- и маслостойкость. Высокомолекулярные фторсилоксановые каучуки и резины на их основе имеют сбалансированное сочетание стойкости к агрессивным средам с работоспособностью в широком температурном интервале. Таким образом, совершенствование рецептур резин из указанных каучуков позволит улучшить их эксплуатационные характеристики и увеличить срок службы авиационной техники. Выявленные в работе закономерности позволяют проводить исследования и создавать новые рецептуры отечественных резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков с учетом современных тенденций.

Ключевые слова: *резины, каучуки, фторсилоксановые каучуки, силоксановые каучуки.*

This overview describes current development trends of fluorosiloxane and siloxane rubbers as well as the rubber compounds based on them. This approach is extremely insistent, since a significant increase in the aerotechnics operation intensity is dictating new requirements to rubber compounds used for manufacture of the relevant components. This is primarily an increase of operating temperature as well as performance characteristics. It is therefore of particular interest to improve the rubbers composition based on siloxane and fluorosiloxane, because they provide a wide range operating temperatures of these components and have high working characteristics. Silicone based rubber compounds are functional in air with a wide temperature range; however it has a low fuel and oil resistance. Macromolecular fluorosiloxane rubbers and rubber compounds based on them have a balanced combination of resistance to aggressive environments and performance in a wide temperature range. Thus the improvement of these rubber compositions will enhance their operational effectiveness and extend the service life of aerotechnics. The regularities identified in this work allow to research and develop the new compositions of domestic rubber compounds based on siloxane and fluorosiloxane in accordance with the current trends.

Keywords: *rubber, rubber compounds, fluorosilicone rubbers, silicone rubbers.*

¹Федеральное 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

Значительное ужесточение условий эксплуатации и повышение требований к изделиям авиационной техники выдвигают дополнительные требования к резиновым смесям, применяемым для их изготовления [1–11]. Поэтому представляется актуальным оценить современные тенденции и возможные направления совершенствования рецептур резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков, массово применяемых в авиации. Резины на основе силоксановых каучуков обеспечивают высокую термическую стойкость, атмосферостойкость, стойкость к действию кислорода и озона при повышенных температурах, радиационную стойкость, нетоксичность и

биологическую инертность, хорошие электроизоляционные свойства.

Серьезным преимуществом фторсилоксановых эластомерных материалов является морозостойкость, а также способность длительно сохранять высокие эксплуатационные свойства при длительном воздействии агрессивных сред и высоких температур.

В данной работе изучено современное состояние вопроса создания резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков, выявлены современные тенденции в области резин из указанных каучуков, определены способы совершенствования рецептур и создания новых отечественных резин.

Фторсилоксановые каучуки и резины на их основе

Наибольшее количество патентов в области фторсилоксановых каучуков и резин на их основе зарегистрировано в Японии. В большей части работ улучшение свойств достигается путем использования в композициях модифицированных фторсилоксановых каучуков [12–19].

В работе [15] предложен органосилоксан, в котором отсутствуют соседствующие друг с другом фторуглеродные и винильные группы, в результате чего винильный заместитель приобретает большую подвижность. Поэтому винильная группа может намного эффективнее участвовать в образовании поперечных связей в процессе вулканизации, что придает композициям, полученным на основе данного каучука, превосходную стойкость к маслам и органическим растворителям, а также, по утверждению авторов изобретения, улучшенные механические свойства, которые, к сожалению, в патенте не приведены.

Интерес представляет заявка [17], в которой предложена технология изготовления фторсилоксановых сополимеров, имеющих высокую стойкость к коррозии, – полимеризация циклических трисилоксана и полисилоксана в присутствии щелочного катализатора.

В работе [18] описывается фторсилоксановая композиция, содержащая гибкие полимерные звенья, что обеспечивает изоляцию материала без использования в рецептуре наполнителя.

В работах из Японии также прослеживается тенденция применения в композициях новых химических веществ для придания новых свойств [20, 21].

В патенте [20] улучшенная топливостойкость фторсилоксановой композиции достигается путем использования поверхностно-модифицированного наполнителя – дивинилтетраметилдисилазана.

В исследовании [21] предложена композиция на основе фторсилоксанового каучука, термостойкость которой увеличена благодаря введению в резиновую смесь неорганического наполнителя в качестве анионообменника – гидрокальцита, что привело к минимальному ухудшению физических свойств даже после воздействия температур 200°C и выше.

Представляет интерес исследовательская работа [22], которая знакомит с новой технологией на основе нагревания и поверхностного окисления углеродных нанотрубок для решения проблемы обеспечения адгезии между углеродными нанотрубками и фторсилоксановым каучуком. При оптимизации процесса окисления углеродных нанотрубок достигается более стабильная связь между каучуком и наполнителем при высокотемпературном воздействии. Впервые получены высокоэффективные уплотнения на основе смеси «каучук+углеродные нанотрубки» для их эксплуатации в среде масел.

Распространенным направлением является улучшение свойств путем совмещения каучуков, а также введения в состав композиции олигомеров [23–29].

В работе [27] приведен метод модификации рецептуры композиции с уменьшенным временем вулканизации, что не ухудшает механические свойства. Это достигается путем введения в композицию органического агента вулканизации пероксида надуглеродного типа и низкомолекулярного соединения в качестве соагента вулканизации.

В патенте [29] предлагаются фторсилоксановые резиновые смеси, в которых повышение прочности достигается благодаря использованию метилвинилсилоксанового полимера и полидиметилсилоксанового блоксополимера. Таким образом, путем модификации полиорганосилоксанов японские разработчики повышают прочность фторсилоксановых эластомеров.

Улучшить эксплуатационные характеристики также можно за счет разработки методов получения комбинированных конструкций (многослойный материал типа «ламинат») из фторсилоксанового и силоксанового каучуков [30–33].

Таким образом, проведенные исследования показали, что в Японии улучшение эксплуатационных характеристик фторсилоксановых эластомеров достигается в основном путем модифицирования фторсилоксановых каучуков, а также применения новых веществ в рецептуростроении, совмещения каучуков и введения в состав композиции олигомеров.

Анализ работ из США по фторсилоксановым эластомерам показал, что большое распространение получила тенденция применения в композициях новых веществ и использования тонких химических приемов [34–37].

В патенте [34] представлена термостабильная фторсилоксановая композиция, в которой повышение термостойкости достигается за счет введения в рецептуру тонкодисперсного наполнителя – гидроксида церия.

В охранном документе [35] описана композиция термовулканизуемого фторсилоксанового каучука с улучшенной маслостойкостью, содержащая смесь оксидов металлов.

Разработчики также стремятся к улучшению физико-механических свойств вулканизатов на основе фторсилоксановых эластомеров за счет введения новых наполнителей [38–40].

В исследовании [40] описана композиция, содержащая наполнитель, обработанный низкомолекулярными фторсилоксанами.

В материале [41] предлагается низкотемпературное смешение высоковязких вулканизуемых каучуков в качестве нового технологического приема.

Одна из лидирующих фирм Америки – Dow Corning Corporation – также развивает направление повышения прочности фторсилоксановых

эластомеров и композиций на их основе путем модификации каучуков [42].

Анализ работ китайских ученых показал, что упор в исследованиях фторсилоксанов сделан на многокомпонентные рецептуры, а также на использование смесей каучуков, что позволяет добиться улучшения комплекса свойств композиций [43–47].

В материале [43] представлен уплотнительный резиновый материал на основе фторсилоксанового каучука, модифицированного ректоритом (глинистый минерал). Интерес представляет комплекс свойств, присущих данному материалу:

- температура хрупкости составляет -60°C ;
 - низкий уровень показателя остаточного сжатия – менее 15% после 10^4 циклов под давлением 30 МПа;
 - условная прочность при растяжении 8 МПа; относительное удлинение при разрыве 300%.
- Уплотнительная резина обладает высокой маслоустойчивостью, озоностойкостью, эрозионной стойкостью, не отслаивается, не растрескивается и имеет срок службы >10 лет.

Представляет интерес работа [44], в которой представлена рецептура уплотнительного маслоустойчивого материала для автомобильных двигателей и способ его получения. Представленный материал имеет превосходную стойкость к температурным перепадам, маслам, растворителям и химикатам за счет использования смеси из 40–50 мас. ч. фторсилоксанового каучука, 20–30 мас. ч. хлорированного бутилкаучука, 20–40 мас. ч. хлорсульфированного полиэтилена; и одновременно сохраняет хорошие механические свойства при эксплуатации.

В работе [45] описывается способ получения смеси «фторсилоксановый+силоксановый каучук» для высоковольтных проводов системы зажигания в автомобиле. Композиция содержит в своем составе: 20–90 мас. ч. фторсилоксанового каучука; 10–80 мас. ч. силоксанового каучука; 30–100 мас. ч. усиливающего наполнителя; 1–30 мас. ч. структурирующего агента; 1–30 мас. ч. антипирена; 1–100 мас. ч. добавки, придающей стойкость к электрическому пробую, и 0,5–4 мас. ч. агента вулканизации. Суть метода изготовления композиции заключается в предварительном смешении ингредиентов, за исключением агента вулканизации, проведении тепловой обработки (при защите от попадания азота или обеспечении вакуума), после чего добавляется агент вулканизации. Указанная композиция обеспечивает превосходную теплостойкость и электрическое аварийное сопротивление и рекомендуется к применению для высоковольтных проводов автомобильных двигателей.

В работе [48] исследовано влияние микрочастиц нитрида кремния и их комбинации с наночастицами оксида алюминия (26:4) при одинаковой объемной концентрации (30%) на свойства силок-

сановых резин. Установлено, что применение небольшого количества наночастиц оксида алюминия позволяет в 3 раза повысить теплопроводность силоксановых резин, наполненных нитридом кремния, а также улучшить их электроизоляционные свойства.

В патенте [49] показаны варианты разработки новых доступных диорганодихлорсиланов путем введения в боковую цепь органосилоксанов различных звеньев.

Проблема разработки новых эластомеров отражена в работе [50], в которой предлагается для создания термомаслобензостойких материалов модификация полиметилсилоксанов гексафторидными звеньями.

В патенте [51] приведен способ получения фторорганосилоксановых сополимеров путем сополимеризации α -, ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана среднего состава с 1,3,5-трис(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилаксаном и триорганосиланом при нагревании до 70 – 110°C в присутствии щелочного катализатора в количестве 0,001–0,5% (по массе) от смеси реагентов.

Патенты, касающиеся рецептуры резиновых смесей, отсутствуют, за исключением патента [52], где рассмотрена композиция с повышенной маслоплывостойкостью, что позволяет значительно увеличить ресурс работы резинотехнических деталей в неподвижных и ограниченно подвижных соединениях в среде воздуха, топлив и масел. Отличие композиции состоит в использовании поли(метил-3,3,3-трифторпропилметилвинил)силоксанового каучука с молекулярной массой 900–1500 и молярной долей метилвинилсилоксановых звеньев 0,15–0,25%, а в качестве органополисилоксановой жидкости – диорганодиалкоксилана, и дополнительно оксида железа.

Улучшение морозостойкости фторкаучуков путем создания препятствий для образования внутри межмолекулярных водородных связей рассмотрено в статье [53].

Силоксановые каучуки и резины на их основе

В России давно разрабатываются различные силоксановые каучуки и резины на их основе. Одно из современных направлений улучшения свойств силоксановых резин – модификация каучука [54–57] и несколько других разработок.

В работе [54] представлен способ получения термоморозостойких силоксановых каучуков при помощи модификации дифенилсилоксановыми звеньями в процессе проведения анионной сополимеризации диметилциклосилоксанов, метилвинилсилоксанов и дифенилсиландиола при повышенной температуре и перемешивании в присутствии катализатора анионной полимеризации – полидиметилсилоксандиоля натрия. Использование таких приемов позволяет получать каучуки, сочетающие высокие морозостойкость (до -107°C) и термостойкость (потеря массы 3–5% при температуре 280°C).

Широкое распространение в России получило также совершенствование рецептуры резиновых смесей [58–61].

Интерес представляет изобретение [59], в котором предложена рецептура резиновой смеси для изделий, работающих преимущественно в режиме теплового удара. Использование в качестве наполнителя смеси оксидов цинка, магния и кремния, обладающих термостабилизирующими свойствами и не являющихся соединениями металлов переменной валентности, обеспечивает достижение необходимого комплекса свойств: повышенные теплопроводность и стабильность эластических свойств вулканизата в процессе теплового старения, повышенную стабильность при хранении резиновой смеси.

Наибольшее количество исследований в области силиконовых каучуков и резин на их основе проводится в Японии. Основным направлением работ японских ученых по силиконовым эластомерам является создание теплостойких резин. Такой подход реализуется с помощью модифицирования каучука [62–73].

Представляет интерес работа [64], в которой описан компонент, повышающий термостойкость силиконового каучука, а именно – смесь оксида церия и силиконового масла, содержащего фенильные группы. Композиция является стабильной при длительном хранении, исключается преждевременная вулканизация.

В исследовании [74] описывается теплопроводящая электроизоляционная слоистая композиция, где промежуточный слой – это пленка из синтетической смолы (придает теплостойкость и электроизоляционные свойства), а внешние слои состоят из силиконовой резины (теплопроводной), в состав которой входят вулканизирующий агент, теплопроводящий наполнитель и промотор адгезии, содержащий по крайней мере одну из групп, имеющих в составе смолы, что и усиливает адгезию между слоями материала.

Встречаются также изобретения, где описываются композиции на основе силиконовых каучуков, в которых, помимо теплостойкости, добиваются еще и огнестойкости [75, 76].

В работе [75] представлена теплостойкая композиция, содержащая состав, сильно замедляющий горение и состоящий из оксида металла (14 мас. ч.) и платиносодержащего компонента (4 мас. ч.).

Анализ работ, проводимых в США, показал, что ведущими разработчиками в области силиконовых каучуков и резин на их основе являются фирмы Dow Corning Corporation и GE. Выявлено, что в последние годы патентуются маслостойкие [77–79] и огнестойкие композиции [80, 81] на основе силиконового каучука. Улучшение вышеперечисленных свойств достигается за счет совершенствования рецептуры. Так, в исследовании [77] описана маслостойкая композиция на основе

жидкого силиконового каучука, в состав которой входят: два винилсодержащих полиорганосилоксана с различной структурой и вязкостью; органическая гидрированная силиконовая смола, которая смешивается с обоими полиорганосилоксанами; платиновый катализатор; усиливающий кремнекислотный наполнитель; акцептор оксида или гидроксида щелочноземельного металла, а также промотор адгезии.

Интерес представляет работа [78], в которой описана термоотверждаемая композиция на основе силиконового каучука с улучшенной стойкостью к моторным маслам и охлаждающим жидкостям. Композиция включает в себя: 100 мас. ч. полиорганосилоксана, содержащего по крайней мере две связанные с кремнием алкильные группы в каждой молекуле, а также компонент, повышающий термостойкость силиконового каучука, а именно – смесь оксида церия и силиконового масла, содержащего фенильные группы. Смесь стабильна при длительном хранении, поэтому исключается преждевременная вулканизация.

В патенте [80] представлен огнестойкий изолирующий состав для проводов и кабелей на основе силиконового каучука, оксида кремния и wollastonита (силикат кальция безводный) с размером частиц 2–30 мкм.

Исследователи Китая и Японии проводят работы по повышению теплостойкости силиконовых каучуков [82–87]. Результат достигается как модификацией каучука, так и совершенствованием рецептуры.

Интерес представляет исследование [83], в котором описывается силиконовый каучук для теплостойких изделий и способ его получения. В сырой метилвинилсиликоновый каучук добавляют теплостойкий метилвинилфенилсиликоновый каучук и дополнительно используют силиконовую смолу и наноразмерный оксид церия в качестве теплостойких агентов, что снижает окислительное старение молекулярной цепи каучука и замедляет скорость высокотемпературного старения силиконовой резины.

В патенте [84] представлен состав маточной смеси термостойкой резины на основе силиконового каучука. Смесь включает в себя следующие компоненты: 185 мас. ч. метилвинилсиликоксана, 50 мас. ч. коллоидального диоксида кремния, 6 мас. ч. гидроксисиликонового масла, 7 мас. ч. масла №6, 5 мас. ч. фенилсиликонового масла, 0,6 мас. ч. водородсодержащего силиконового масла, 0,5 мас. ч. в сумме антиадгезионного агента и наноантипирена. Рабочая температура – не менее 400°C.

Интересные результаты также представлены в работе [86], в которой описана добавка, повышающая термостойкость силиконового каучука, – термостойкий прозрачный силиконовый каучук и способ получения добавки и каучука. Соединения три-(триметилсилил)фосфат, три-(триметилсилил)-

эфир борной кислоты и т. п. реагируют с ацетатом меди, в результате чего и получается добавка, повышающая термостойкость силоксанового каучука. Максимальная рабочая температура прозрачной силиконовой резины, полученной с использованием вышеописанной добавки, составляет 350°C, условная прочность при растяжении – более 3 МПа, относительное удлинение при разрыве: 210%. Материал применяется в качестве уплотнений, покрытий и т. п., для которых требуются термостойкость и прозрачность.

В публикации китайских авторов [88] рассмотрено влияние различных вулканизирующих систем на морфологию и свойства смесей фторкаучука и полисилоксана. Резины на основе смеси указанных каучуков, вулканизованные комбинацией дикумилпероксида и триаллилизоцианурата, превосходят по вулканизационным и механическим свойствам, межфазному взаимодействию, сопротивлению тепловому старению, термо-, масло- и морозостойкости резины, вулканизованные комбинацией бисфенола АF, бензилтрифенилхлорфосфина и дикумилпероксида или комбинацией N,N'-дициано-1,6-гексаметилендиамина и дикумилпероксида.

Проведенный анализ показал, что в России проводится большой объем работ по созданию различных фторсилоксановых каучуков, на основе которых разрабатываются резиновые смеси. Поскольку фторсилоксановые каучуки обладают высокой топливо-, морозо- и термостойкостью, они чаще всего используются в резинах для изделий автомобильной, авиационной и космической техники. Однако следует отметить, что фторсилоксановые каучуки достаточно дорогостоящие, поэтому применять их в изделиях массового ассортимента и народного хозяйства нецелесообразно. Как показал анализ, основные изделия из разработанных российскими учеными каучуков – уплотнительные кольца, манжеты, диафрагмы, рукава и т. д.

Авторами выявлены следующие направления разработок в области фторсилоксановых каучуков и резин на их основе:

– в России – повышение механических характеристик, маслостойкости, увеличение срока эксплуатации достигается путем использования новых каучуков;

– за рубежом – используется более широкий спектр технических приемов – модификация каучука; совершенствование рецептуры путем введения новых модификаторов и наполнителей; совмещение различных каучуков и введение олигомеров; создание многослойных изделий.

Материалы, получаемые по вышеперечисленным технологиям, не обладают полным комплексом необходимых свойств: высокой морозостойкостью, масло-, бензостойкостью, термостойкостью в широких интервалах температур при сохранении высокой прочности материала. По ре-

зультатам проведенных работ авторами предлагается перспективная технология изготовления эластомерных материалов на основе фторсилоксановых каучуков, которая предполагает получение резин с комплексом свойств, необходимых в авиационной промышленности, а именно – сочетание термомаслостойкости, морозостойкости и высокой прочности.

Исследования в области силоксановых каучуков за рубежом направлены как на повышение верхнего предела работоспособности силоксановых каучуков и резин на их основе, так и на придание композициям негорючести и маслостойкости. В России исследования направлены в основном на создание работоспособных при высоких температурах силоксановых каучуков и резин на их основе.

В результате проведенного анализа выявлены следующие тенденции развития.

В области фторсилоксановых каучуков и резин на их основе

- повышение масло-, бензостойкости, коррозионной стойкости достигается путем:

- химической модификации каучука в процессе синтеза;

- использования новых ингредиентов в рецептуре композиции;

- улучшение физико-механических характеристик резин достигается путем:

- использования новых типов наполнителей в рецептуре композиции;

- химической модификации полимера (каучука) в процессе синтеза;

- повышение термостойкости достигается путем:

- использования новых типов наполнителей в рецептуре композиции [21, 34, 44];

- химической модификации каучука в процессе синтеза [50];

- уменьшения времени вулканизации, модификации рецептуры композиции [27];

- химической модификации каучука в процессе синтеза [49].

В области силоксановых каучуков и резин на их основе

- повышение термостойкости достигается путем:

- химической модификации каучука в процессе синтеза [54–57, 83];

- совершенствования рецептуры резиновых смесей [58, 59, 61, 64, 83];

- снижение горючести достигается благодаря использованию антипиренов в рецептуре композиции [75, 76, 80];

- повышение маслостойкости достигается путем совершенствования рецептуры резиновых смесей [77–79].

По техническому уровню определены следующие показатели.

По фторсилоксановым каучукам и резинам:

– наивысшей условной прочностью при растяжении (8 МПа) обладает уплотнительный материал на основе фторсилоксанового каучука, модифицированного ректоритом [42];

– наивысшим относительным удлинением при разрыве (300%) обладает также уплотнительный материал на основе фторсилоксанового каучука, модифицированного ректоритом [42];

– наиболее широким температурным диапазоном эксплуатации (от -55 до +200°C) обладает смесь резиновая типа 51-1434 на основе фторсилоксанового каучука [50];

По силоксановым каучукам и резинам:

– наивысшей условной прочностью при растяжении (7,7 МПа) обладает термоотверждаемая

композиция на основе силоксанового каучука [78];

– наивысшим относительным удлинением при разрыве (380%) обладает термостойкая полиорганосилоксановая композиция [77];

– наиболее широким температурным диапазоном эксплуатации (от -55 до +450°C кратковременно) обладает смесь резиновая типа 5ф-13 [55], однако грибостойкость данной резиновой смеси составляет 4 балла.

Предлагаемые авторами статьи подходы по созданию новых рецептур резин на основе фторсилоксановых и силоксановых резин для авиационной техники соответствуют мировым тенденциям развития в области специальных эластомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: Техинформ. 2012. 1385 с.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 309–314.
4. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 04 (viam-works.ru).
5. Ерасов В.С., Котова Е.А. Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 30–36.
6. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
7. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 53–55.
8. Авиационные правила. Гл. 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории. 3-е изд. ОАО Авиаиздат. 2009. 274 с.
9. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).
10. Земский Д.Н., Чиркова Ю.Н. Новые ингредиенты резиновых смесей //Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №12. С. 143–145.
11. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
12. Органополисилоксан. Способ его получения и композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 5338380 Япония; опубл. 13.11.2013.
13. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и формованное изделие из нее: 2013194113 Япония; опубл. 30.09.2013.
14. Топливостойкая композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3497381 Япония; опубл. 16.02.2004.
15. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 058947 Япония; опубл. 03.02.1993.
16. Резина на основе фторсилоксанового каучука: пат. 2831050 Япония; опубл. 25.09.1998.
17. Технология изготовления фторсилоксановых сополимеров: пат. 63152634 Япония; опубл. 25.06.1988.
18. Фторсодержащая резиновая смесь: пат. 6503986; опубл. 07.01.2003.
19. Резиновая часть прокладки: пат. 2004269757 Япония; опубл. 30.09.2004.
20. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3386831 Япония; опубл. 17.03.2003.
21. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и продукт вулканизации этой композиции: пат. 5240150 Япония; опубл. 17.07.2013.
22. Ito Masaei, Noguchi Toru, Ueki Hiroyuki et al. Adhesion and Reinforcement of CNT-fluoroelastomers Composite for Oilfield Application //J. Adhes. Soc. Jap. 2011. V. 47. №4. P. 146–153.
23. Плазмостойкая эластомерная композиция для плазменной обработки аппарата: пат. 2001348462 Япония; опубл. 18.12.2001.
24. Жидкая добавка вулканизированной фторсилоксановой резины и пресованных изделий из нее: пат. 2013047290 Япония; опубл. 07.03.2013.
25. Вулканизированная фторсилоксановая полимерная композиция: пат. 2669948 Япония; опубл. 29.10.1997.
26. Термически уменьшаемая композиция на основе фторкаучука: пат. 2634007 Япония; опубл. 23.07.1997.

27. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3705345 Япония; опубл. 12.10.2005.
28. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3611018 Япония; опубл. 19.01.2005.
29. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. H07216233 Япония; опубл. 20.10.1998.
30. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и формованная резина: пат. 4821959 Япония; опубл. 16.09.2011.
31. Метод совмещения фторсилоксанового и диметилсилоксанового каучуков по схеме «ламинат»: пат. 5024570 Япония; опубл. 12.09.2012.
32. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и композиция типа «ламинат», содержащая фторсилоксановый и диметилсилоксановый каучук: пат. 5083564 Япония; опубл. 28.11.2012.
33. Композиция на основе силикоксанового каучука и композиция типа «ламинат» на основе силикоксанового и фторсилоксанового каучуков: пат. 2013103963 Япония; опубл. 30.05.2013.
34. Термостабильная композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 5340866 США; опубл. 23.08.1994.
35. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 0569125 США; опубл. 07.01.1999.
36. Силоксановый вулканизат, содержащий фторуглерод: заявка US 20090286935 США; опубл. 19.11.2009.
37. Силоксановые эластомеры для высокотемпературного использования: заявка 2010179266 США; опубл. 15.07.2010.
38. Силоксановые и фторсилоксановые вулканизованные наполненные эластомерные композиции: пат. 2284214 Англия; опубл. 31.05.1995.
39. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 0520777 США; опубл. 30.12.1992.
40. Вулканизуемая силиконовая композиция: пат. 5223555 США; опубл. 29.06.1993.
41. Технология смешения каучуков: пат. 5610213 США; опубл. 29.09.1999.
42. Высокопрочный фторсилоксановый каучук: пат. 5171773 США; опубл. 15.12.1992.
43. Уплотнительная резина, модифицированная органическим ректоритом, и метод ее изготовления: пат. 102229748 Китай; опубл. 02.11.2011.
44. Уплотнительный маслостойкий материал для автомобильных двигателей и способ его получения: пат. 103044926 Китай; опубл. 14.04.2013.
45. Способ получения смеси фторсилоксановый/силоксановый каучук для высоковольтных проводов системы зажигания в автомобиле: пат. 103436037 Китай; опубл. 12.06.2013.
46. Гибридная пленка, содержащая фторсилоксановый/силоксановый каучук: пат. 102061095 Китай; опубл. 18.05.2011.
47. Фторсилоксановые резиновые уплотнительные материалы и способ получения из них протонобменной мембранной батареи: пат. 103131193 Китай; опубл. 05.06.2013.
48. Yanhui Zhu, Zhimin Dang. Electrical properties of high thermal conductivity inorganic fillers/silicone rubber composite //Acta mater. comp. sin. 2011. V. 28. №6. P. 33–38.
49. Метил(гексафторалкил)дихлорсиланы для получения термо- и маслостойких фторсодержащих силоксановых полимеров: пат. 2101286 Рос. Федерация; опубл. 10.01.1998.
50. Полиметил(гексафторалкил)силоксаны для термо- и маслостойких материалов: пат. 2078097 Рос. Федерация; опубл. 27.04.1997.
51. Способ получения фторорганосилоксановых сополимеров: пат. 2455319 Рос. Федерация; опубл. 10.07.2012.
52. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 2271375 Рос. Федерация; опубл. 10.03.2006.
53. Нудельман З.Н. К вопросу о морозостойких фторэластомерах //Каучук и резина. 2003. №1. С. 8–10.
54. Способ получения термо- и морозостойких силикоксановых каучуков: пат. 2441039 Рос. Федерация; опубл. 27.01.2012.
55. Полиметил(фенэтил)силоксаны для термостойких материалов: пат. 2462484 Рос. Федерация; опубл. 27.09.2012.
56. Способ получения полифенилсесквиоксанополидиорганосилоксановых блоксополимеров: пат. 2135529 Рос. Федерация; опубл. 27.08.1999.
57. Полиметилалкил(метил(фенэтил))силоксаны для термо-, морозостойких материалов: пат. 2458942 Рос. Федерация; опубл. 20.08.2012.
58. Огнестойкая резиновая смесь: пат. 2472821 Рос. Федерация; опубл. 20.01.2013.
59. Резиновая смесь: пат. 94036289 Украина; опубл. 20.07.1996.
60. Термостойкая электроизоляционная композиция на основе полидиметилвинилсилоксанового каучука: пат. 2445329 Рос. Федерация; опубл. 20.03.2010.
61. Полимерная композиция: пат. 2005751 Рос. Федерация; опубл. 15.01.1994.
62. Термокомпрессионная листовая силикоксановая резина термостойкая и теплопроводная: пат. 4086222 Япония; 19.09.2003.
63. Композиция термостойкой силикоксановой резины и силикоксановый каучук, используемый в ней: пат. 4567232 Япония; опубл. 23.10.2002.
64. Компонент, повышающий термостойкость силикоксанового каучука и термостойких композиций на его основе: пат. 2002179917 Япония; опубл. 26.06.2002.
65. Термостойкая тонкодисперсная двуокись кремния и ее применение: заявка 2002161168 Япония; опубл. 04.06.2002.
66. Термостойкая композиция на основе силикоксанового каучука и формованный продукт из нее: заявка 2001348481 Япония; опубл. 18.12.2001.
67. Термостойкая композиция на основе силикоксанового каучука: пат. 2874622 Япония; опубл. 24.03.1999.
68. Термостойкая, теплопроводная листовая силикоксановая резина: пат. 3041213 Япония; опубл. 09.09.1997.

69. Термостойкая, теплопроводная листовая силиконовая резина и изделие из нее: заявка 2001018330 Япония; опубл. 23.01.2001.
70. Термостойкая, теплопроводная листовая силиконовая резина: заявка 2007169332 Япония; опубл. 05.07.2007.
71. Малотоксичная резина на основе силоксанового каучука, термостойкий изоляционный материал: заявка 2008260876 Япония; опубл. 30.10.2008.
72. Силиконовая композиция на основе силоксанового каучука для электрических проводов и кабелей: заявка 2003128918 Япония; опубл. 08.05.2003.
73. Термостойкая композиция на основе силоксанового каучука и формованное изделие, полученное отверждением данного состава: заявка 2002220532 Япония; опубл. 09.08.2002.
74. Теплопроводящие композитные листы на основе силиконового каучука для тепло- и электроизоляции: пат. 4572056 Япония; опубл. 27.10.2010.
75. Термостойкая композиция на основе силоксанового каучука: пат. 2006182902 Япония; опубл. 13.07.2006.
76. Прозрачная негорючая композиция на основе силоксанового каучука: пат. 2838208 Япония; опубл. 03.10.1989.
77. Маслостойкая композиция на основе жидкого полисилоксана: пат. 5989719 США; опубл. 23.11.1999.
78. Термоотверждаемая композиция на основе силиконового каучука с улучшенной стойкостью к моторным маслам и охлаждающим жидкостям: пат. 6417263 США; опубл. 09.07.2002.
79. Композиция на основе силоксанового эластомера: пат. 0572148 США; опубл. 01.12.1993.
80. Огнестойкий изолирующий силиконовый каучук и композиция для покрытия проводов и кабелей: пат. 6239378 США; опубл. 29.05.2001.
81. Огнестойкая герметизирующая композиция: пат. 6271299 США; опубл. 07.08.2001.
82. Термостойкая силиконовая композиция и метод ее изготовления: пат. 102061093 Китай; опубл. 18.05.2011.
83. Силоксановый каучук для термостойких изделий и способ его получения: пат. 103333499 Китай; опубл. 02.10.2013.
84. Рецепт сырой смеси огнестойкой экологичной резины: пат. 102532914 Китай; опубл. 04.07.2012.
85. Термостойкая изоляционная композиция на основе силоксанового каучука: пат. 102952404 Китай; опубл. 06.03.2013.
86. Добавка, повышающая термостойкость силиконового каучука, термостойкий прозрачный силиконовый каучук и способ получения добавки и каучука: пат. 103275491 Китай; опубл. 04.09.2013.
87. Термостойкая и огнестойкая композиция на основе силоксанового каучука, вулканизуемая при комнатной температуре: пат. 103289414 Китай; опубл. 11.09.2013.
88. Guo Jianhua, Zeng Xingrong, Luo Quankun. Influence of different vulcanization systems on morphology and property of mixes of fluoroelastomer and polysiloxane // Polymer Materials Science and Engineering. 2011. V. 27. №11. P. 92–96.