

Основные принципы построения рецептур морозостойких резин для изделий, эксплуатируемых в условиях арктического климата

О. А. Елисеев, А. М. Чайкун, В. М. Бузник, М. Д. Соколова, С. Н. Попов

Проведен анализ основополагающих положений, необходимых при создании рецептур резиновых смесей для уплотнительных резинотехнических деталей, работоспособных в условиях длительного воздействия низких температур. Даны основные эксплуатационные характеристики морозостойких резин и особенности их применения. Подробно обоснованы новые подходы при разработке рецептур резин для работы при низких температурах и показаны пути направленного улучшения их эксплуатационных характеристик. Систематизированы результаты новых исследований по созданию эластомерных материалов для работы в условиях Крайнего Севера.

Ключевые слова: морозостойкость, резины, каучуки.

Введение

В настоящее время происходит активизация промышленного освоения арктической зоны и, в частности, развитие добычи углеводородов и минерального сырья на месторождениях в зоне арктического шельфа и континента. В связи с этим представляется крайне важным решение задачи по созданию сложных технических систем, транспорта и оборудования, пригодных для эксплуатации в условиях арктических широт. Эта задача может быть решена за счет повышения ресурса и надежности узлов, механизмов техники при ее эксплуатации в условиях пониженных температур, что напрямую зависит от применяемых в их конструкциях эластомерных уплотнительных материалов, обеспечивающих герметичность.

Наиболее успешные разработки морозостойких резин относятся для областей их применения в авиации и космонавтике [1 – 7]. Однако, с одной стороны, к арктической наземной технике не всегда предъявляют такие жесткие требования, как к авиационной и космической технике, а с другой — для оценки работоспособности необходим учет дополнительных факторов, связанных с климатическими особенностями. Низкие температуры в

зимнее время года (до $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$), значительная интенсивность ультрафиолетового излучения, приводящая к активизации радикальных процессов старения полимерной основы материала, резкие колебания температуры в осенне-зимний период (доходящие до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ с переходом через $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), приводят к появлению термических напряжений, накоплению микротрещин, и, вследствие этого, к хрупкому разрушению полимерного материала [8 – 14].

Одной из основных причин разгерметизации узлов трения при возвратно-поступательном движении является примерзание резиновых уплотнений к металлическим поверхностям из-за конденсации паров влаги и превращению их в лед при перепаде температур от рабочей температуры оборудования до температуры окружающей среды при остановке механизмов, что приводит к их разрушению при запуске. Поскольку адгезия льда к резине выше ее когезионной прочности, резиновые уплотнения часто разрушаются в момент запуска оборудования [15]. При освоении морских территорий Арктики необходимы материалы со стойкостью к высокой влажности, морской воде и низкой адгезией ко льду и снегу. Комплексное воздействие неблагоприятных эксплуатационных факторов требует научного подхода при выборе эластомерного материала.

Цель работы — обоснование основных принципов разработки рецептур современных морозостойких резин для применения в арктических зонах.

Требования к резинам для арктического применения

Резины для технических изделий, предназначенные для эксплуатации в районах с холодным климатом (исполнение ХЛ (холодный климат) по ГОСТ 15150) должны соответствовать техническим требованиям Приложения 4 ГОСТ 14892. Согласно этим требованиям, такие резины должны иметь коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при работе на воздухе при температуре –60 и –50 °С не менее 0,2 и 0,4 – 0,5, соответственно, температуру хрупкости в пределах –60 ÷ –70 °С в зависимости от группы деталей и твердости резин. При работе в топливах, маслах и гидравлических жидкостях коэффициент морозостойкости резин при температуре –50 °С должен составлять 0,2 – 0,3, а температура хрупкости от –50 до –60 °С 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.

Морозостойкость резин характеризуется прежде всего способностью к сохранению уникального, отличающего их от других конструкционных материалов, свойства — высокоэластичности в широком температурном интервале. Потеря эластичности резин происходит благодаря двум процессам — стеклованию и кристаллизации, при этом наблюдается хрупкий разрыв материала.

Стеклование — переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние (при этом макромолекулы теряют гибкость). При стекловании резко снижается скорость релаксационных процессов и уменьшается способность звеньев к изменению конформаций (то есть снижается вклад высокоэластической деформации). Согласно принципу температурно-временной суперпозиции, при одной и той же температуре полимер может быть высокоэластичным при малой частоте механических воздействий и твердым (стеклообразным) в условиях быстрого приложения нагрузки. В отличие от стеклования кристаллизация представляет собой фазовый переход первого рода, характеризующийся строго фиксированной температурой плавления кристаллов. Для осуществления кристаллизации в полимерах необходимо соблюдение ряда условий: во-первых, необходимо, чтобы молекулы полимера были регулярными (лучше стереорегулярными); во-вторых,

укладка цепей и сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки (один из важнейших принципов кристаллохимии); в-третьих, макромолекулы должны обладать достаточной подвижностью, чтобы цепи могли легко перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру. Если хотя бы одно из условий кристаллизации не соблюдается, полимер может находиться только в аморфном состоянии.

Учитывая сложность процессов происходящих при понижении температуры, морозостойкость резин характеризуют с помощью нескольких показателей. Наиболее широко используемые: температура стеклования, температурный предел хрупкости, степень изменения эластических свойств. При оценке морозостойкости в первую очередь необходимо исходить из условий и режима эксплуатации деталей: для шинных резин крайне важно оценить морозостойкость при растяжении и влияние низких температур на динамические показатели, для уплотнительных резин — коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия и т.д. Таким образом, важно прогнозировать поведение материалов в условиях наиболее распространенных видов деформаций, нагрузок. Однако, в настоящее время в нормативных документах как показатель морозостойкости чаще всего указывают температурный предел хрупкости. В работе [15] показано, что ограничение возможностей применения материала по температуре хрупкости не оправдывает себя: согласно действующему стандарту температура хрупкости определяется по разрушению консольно закрепленного образца при ударном изгибе до прямого угла, на практике же деформация уплотнительных элементов не превышает 5 % и они не испытывают таких нагрузок. Поэтому, возможно применение резин при температурах, существенно ниже их температуры хрупкости. Необходимо соответствовать морозостойкости по температурному пределу хрупкости требует применения более дорогостоящих материалов, что сильно удорожает используемые материалы и изделия.

Следует отметить, что современная практика создания резин для работы в арктических условиях носит во многом эмпирический характер. В настоящей работе предложены научные подходы к разработке резин для конкретных условий эксплуатации, что обеспечивает возможность направленного улучшения их технических характеристик.

Стандартные показатели морозостойкости

Один из методов оценки морозостойкости заключается в определении температурного предела хруп-

кости по ГОСТ 7912, в котором учтены требования и рекомендации ISO P812. Метод заключается в изгибе охлажденного образца, один конец которого закреплен, путем приложения ударной нагрузки. За температурный предел хрупкости принимают самую низкую температуру, при которой не происходит разрушения охлажденного резинового образца при ударе со скоростью приложения силы 2,0 м/с. ГОСТ оговаривает, что температурный предел хрупкости может не совпадать с предельной температурой работоспособности резиновых изделий при низких температурах. По ГОСТ 408 морозостойкость резин при растяжении характеризуется коэффициентом морозостойкости, который определяется отношением относительного удлинения под нагрузкой при отрицательной температуре к удлинению при 23 °С. Коэффициент морозостойкости резин по эластическому восстановлению после сжатия (K_v) (ГОСТ 13808) обычно используют для характеристики уплотнительных резин. Сущность метода заключается в определении способности образца, сжатого при комнатной температуре восстанавливать свою высоту после выдержки его при низкой температуре и освобождения от нагрузки. За рубежом часто используют метод Гемана (ISO 1432) — 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

Резина является одним из самых многокомпонентных промышленных материалов. В рецептуру промышленных резиновых смесей входят от 6 – 20 ингредиентов, каждый из которых имеет функциональное назначение. Главным является полимерная составляющая, которая состоит из одного или нескольких каучуков, и именно она в самой большой степени определяет свойства резин. Кроме этого, ингредиентами резиновых смесей являются:

— Вулканизирующая группа, обеспечивающая сшивание макромолекул каучуков и образование сетчатой структуры вулканизата, состоящая из вулканизирующего агента, ускорителей и активаторов вулканизации.

— Активные наполнители, повышающие прочностные характеристики резин, наиболее распространенными из которых являются технический углерод и белая сажа.

— Мягчители и пластификаторы: мягчители являются технологической добавкой, облегчающей переработку резиновой смеси на стадиях смешения и формирования заготовок для вулканизации изделий, а пластификаторы повышают сегментальную подвижность макромолекул каучука и обеспечивают эластичность и морозостойкость резин.

— Противостарители, предотвращающие деградацию макромолекул при переработке и эксплуатации.

Поскольку определяющими морозостойкость резин, являются каучук, пластификаторы, вулканизирующая группа и активные наполнители, то далее будет рассмотрено их влияние на низкотемпературные свойства 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 (бутадиеновый каучук (СКД), синтетический изопреновый каучук (СКИ), натуральный каучук (НК), бутадиен-стирольный каучук (БСК-10), бутилкаучук (БК)) и простых эфирных (Полиоксипропилен (ПОЭ), полиоксиметилен (ПОМ), эпихлоргидриновый каучук (ЭХГК), силоксановый каучук (СК)) обеспечивает повышенную морозостойкость резин.

Таблица 1

Низкотемпературные характеристики промышленных каучуков

Каучуки	Температура хрупкости, T_{xp} , °С	Температура стеклования, T_c , °С
Бутадиеновый каучук (СКД)	-115	-110
Синтетический изопреновый каучук (СКИ)	-61	-72
Натуральный каучук (НК)	-70	-72
Бутадиен-стирольный каучук (СКС-10)	-75	-74
Бутилкаучук (БК)	-48	-70
Полиоксипропилен (ПОЭ)		-60
Полиоксиметилен (ПОМ)		-60
Эпихлоргидриновый каучук (сополимер ЭХГ-ОЭ)	-35	-52
Силоксановый каучук (СК)	-90	-130
Фторкаучук (СКФ-260 и СКФ-26)	-57	-40
Акрилатный каучук (АК)	-25	-35
Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ)	-65	
Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-18)	-60	-55
Хлоропреновый каучук (ХПК)	-38,5	-40

Наименее морозостойки каучуки, в главной цепи которых отсутствуют двойные связи, а в боковых цепях содержатся полярные группы (фторкаучук (СКФ), акрилатный каучук (АК), хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ)). Резины из каучуков, содержащих двойные связи в главной цепи и полярные боковые группы (бутадиен-нитрильный каучук (СКН), хлоропреновый каучук (ХПК)), имеют промежуточную морозостойкость [16–28]. В табл. 1 представлены каучуки, которые по своим низкотемпературным характеристикам пригодны для эксплуатации в арктических условиях [9, 29–31].

Введение пластификаторов

Эффективным способом снижения температуры стеклования (T_g) является дополнительное введение в композицию пластификаторов. Следует различать пластификаторы, которые понижают T_g , то есть улучшают морозостойкость, и мягчители, которые улучшают технологические свойства резин, не оказывая заметного влияния на их морозостойкость. Из 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 резин 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 этого процесса существенно снижается. Полиэфирные пластификаторы вымываются с меньшей скоростью по сравнению с другими, то есть обеспечивают длительный уровень сохранения морозостойкости и ее высокий уровень. Для создания морозостойких резин значительный интерес представляют недавно появившиеся на рынке сырьевые пластификаторы: ДАЭНДК — смесь сложных эфиров, полученных перетирификацией диметиловых эфиров низших дикарбоновых кислот со смесью спиртов и их высококипящих эфиров; ДБЭА — дибутоксиэтиладипинат; ТХЭФ — трихлор-

этилфосфат; ЭДОС — смесь диоксаноных спиртов и их высококипящих эфиров; ПЭФ-1 — смесь монофениловых эфиров этиленгликоля и фенилгликоля. В последнее время предложены новые способы введения пластификаторов — это пластификация набуханием, заключающаяся в выдержке изделия в пластификаторе, что позволяет получать резины с уменьшенной на 5–10 °С T_g по сравнению с резинами, полученными традиционным способом. Также исследуется возможность использования низкомолекулярных полимеров для создания не вымываемых агрессивными жидкостями пластификаторов. Для этого используют низкомолекулярный полиэтилен, низкомолекулярный модифицированный атактический полипропилен или привитой полисилоксан, однако проблема создания не вымываемых пластификаторов до сих пор не решена [9, 16, 32].

Влияние вулканизирующей группы

Правильный выбор вулканизирующей группы является важным рецептурным фактором повышения морозостойкости резин. Сшивание каучуков приводит к уменьшению свободного объема и повышению T_g , снижению коэффициента морозостойкости. В то же время увеличение до определенной степени густоты сетки повышает коэффициент морозостойкости резин в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние, то есть при температурах на 10–15 °С выше T_g . 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 нарушении 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 масс. ч.), а также пероксиды, то есть когда вулканизационная сетка образована преимущественно моносulfидными и С–С связями.

Выбор наполнителя

Влияние наполнителя на морозостойкость резин определяется особенностями структуры, возникающими 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 наиболее заметен для неполярных каучуков. Это связано с тем, что при введении в эластомеры твердых наполнителей происходит существенное уменьшение молекулярной подвижности макромолекул в поверхностном слое на границе раздела каучук – наполнитель. Уменьшение молекулярной подвижности эластомера в граничном слое является результатом, во-первых, стерических ограничений, обусловленных наличием твердой поверхности, во-вторых, взаимодействием полимера с поверхностью наполнителя.

Смеси каучуков

В ряде случаев для повышения морозостойкости в резиновые смеси на основе индивидуального 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 $-45 \div -55^\circ\text{C}$ с использованием недорогих и доступных каучуков. Именно применение смесей каучуков или совмещение каучуков и термопластичных полимеров способно решить проблему создания резин с высокой морозо- и агрессивностойкостью, так как требуемое сочетание показателей при применении только каучука невозможно. Высокой морозостойкостью обладают неполярные каучуки, в которых есть условия высокой сегментальной подвижности макромолекул. Однако они не стойки в углеводородных

средах согласно правилу “подобное растворяется в подобном”, а ведь именно в них работают многие резино-технические изделия.

Таким образом, при разработке морозостойких резин, недостаточно использовать стандартные подходы и рецептуры, рекомендуемые для соответствующей марки каучука. Необходимо дополнительное введение в композиции других типов полимеров с целью повышения эксплуатационных характеристик. При этом следует руководствоваться принципами, ранее предложенными при разработке смесей полимеров разных классов.

Предлагаемые подходы построения рецептуры были апробированы авторами при создании новых морозостойких резин. В работах [32 – 37] показана перспективность создания морозо-, маслостойких резин уплотнительного назначения путем совмещения бутадиен-нитрильных каучуков со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ) и пропиленоксидного каучука (СКПО) с политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

Синергизм полимерных смесей может быть достигнут только в случае хорошего уровня взаимодействия на границе раздела фаз, то есть, когда образуется развитый переходный слой. Именно он обуславливает уникальные свойства материалов на основе смесей полимеров. Такой слой имеет разрыхленную структуру, в нем быстрее протекают релаксационные процессы, поэтому переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние может происходить при более низких температурах. Таким образом, это реальный путь повышения морозостойкости. Основным условием образования развитого переходного слоя является близость значений поверхностной энергии совмещаемых полимеров, что обеспечивает хорошую смачиваемость одного полимера другим. Следует отметить, что найти пару каучук – термопластичный полимер с близкими значениями поверхностной энергии весьма затруднительно, поскольку каучук всегда будет иметь большие значения указанного параметра. В этом случае необходимо применение специальных добавок — компатибилизаторов, повышающих взаимодействие на границе раздела полимерных фаз. Важным классом таких веществ являются блок-сополимеры и привитые сополимеры с блоками того же химического строения, что и два смешиваемых полимера. Они локализуются на межфазной границе, связывая полимеры. Эти материалы дороги и поиск новых компатибилизаторов является фундаментальной задачей полимерного материаловедения. В [38, 39] показана перспективность применения высокодисперсных порошков неорганических веществ (технический

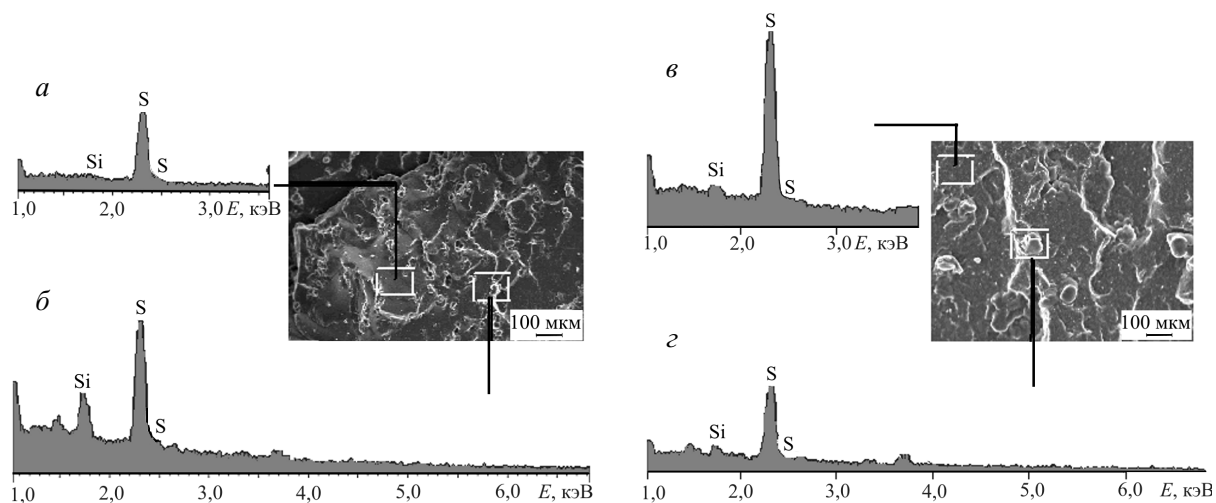


Рис. 1. Распределение элементов в областях эластомерной среды (*а, в*) и на частицах СВМПЭ (*б, г*) при разных способах введения СВМПЭ и активированного цеолита в эластомерную матрицу. (*а, б* – введение в готовую эластомерную матрицу заранее приготовленную композицию термопластичного полимера с компатибилизатором, *в, г* – традиционная схема).

углерод, тальк). Их действие в полимерных смесях заключается в способности адсорбировать на своей поверхности разнородные макромолекулы. В [36, 37] в качестве таких веществ использованы дисперсные высокоактивные наполнители нового поколения — наномодификаторы (наношпинель магния, анортит, природный цеолит, наноуглерод).

Одной из основных технологических задач при создании морозостойких резин является распределение дисперсных наполнителей в полимер-эластомерном композите таким образом, чтобы их действие проявлялось на разных структурных уровнях: технический углерод должен находиться в

эластомерной матрице, а наномодификатор, как компатибилизатор, должен локально располагаться на границе раздела фаз, не выделяясь в эластомерную матрицу, чтобы не снижать ее морозостойкость. Поэтому предложено вводить в готовую эластомерную матрицу заранее приготовленную композицию термопластичного полимера с компатибилизатором, что позволяет закрепить частицы наномодификаторов на частицах СВМПЭ или политетрафторэтилена (Ф4МБ).

Такой подход позволил обеспечить преимущественное распределение дисперсного наномодификатора (природного цеолита) на границе раздела фаз,

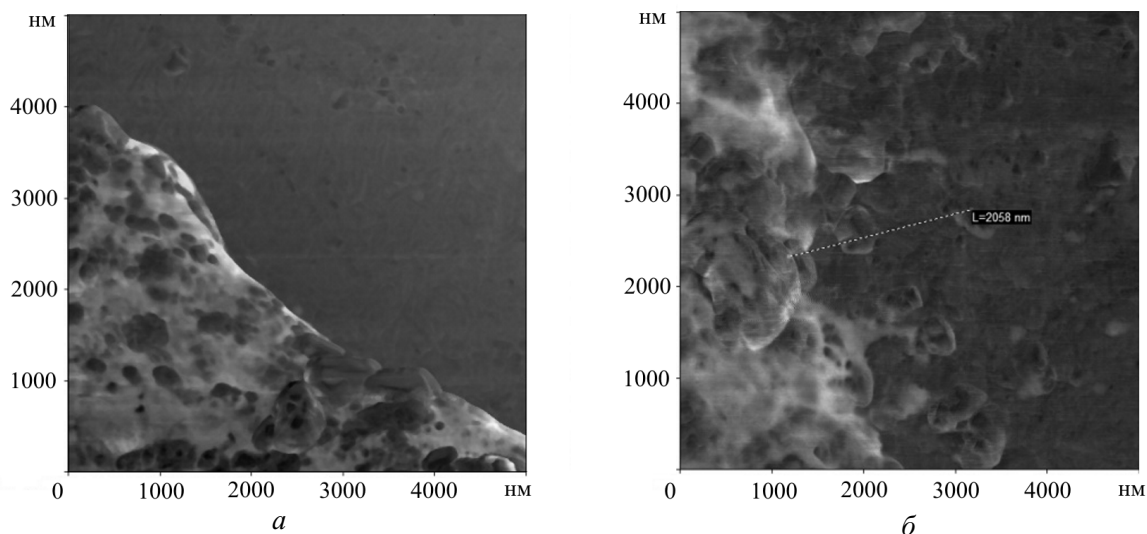


Рис. 2. АСМ изображение композитов: *а* – БНКС-18/СВМПЭ, *б* – БНКС-18/(СВМПЭ + активированный цеолит).

что подтверждено данными, полученными на растровом электронном микроскопе JSM 6480 ф. “GEOL” (рис. 1). Видно, что кремний, основной химический элемент в составе цеолита, обнаруживается при предложенной технологической схеме преимущественно на частицах СВМПЭ (рис. 1а, 1б), в отличие от традиционной схемы изготовления, где кремний находится и в эластомерной матрице (рис. 1в, 1г) [40].

Применение силовых кривых для исследования поверхностной энергии структурных элементов в полимерэластомерном композите методом измерения сил адгезии с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволили получить количественные показатели, отражающие межфазное взаимодействие. Разработана методика исследования фазового распределения в нанокompозитах на основе БНКС-18 (эластомерная матрица), СВМПЭ (полимерный наполнитель) и структурноактивных дисперсных, в том числе нанодисперсных, наполнителей [41, 42]. Показано снижение показателей силы адгезии на поверхности композита при переходе от одной фазы (эластомерной) к другой фазе (полимерной) (рис. 2). Установлено, что введение высокодисперсных наполнителей в фазу СВМПЭ повышает поверхностную энергию его частиц, что приводит к образованию развитого переходного слоя на границе раздела фаз СВМПЭ – каучук и выравниванию значений поверхностной энергии в композите. С помощью сопоставления данных по силе адгезии и изображении фазового контраста, измерены протяженность и толщины переходных слоев, образующихся в различных композитах (рис. 3).

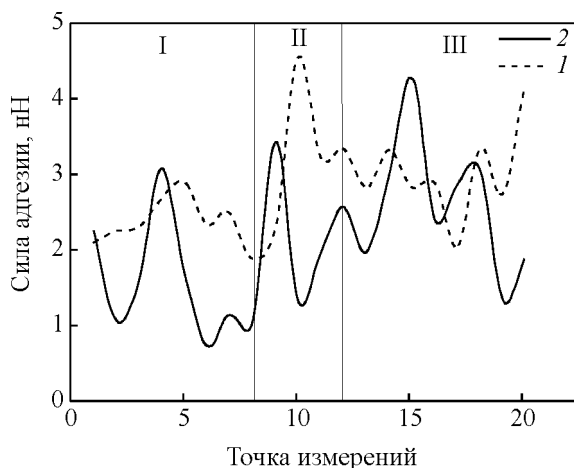


Рис. 3. Зависимость силы адгезии от локализации измерения полимерэластомерных нанокompозитов на основе БНКС-18 и СВМПЭ с: 1 — неактивированным, 2 — активированным цеолитом. I — область СВМПЭ, II — межфазная граница, III — область эластомера.

Разработанные резины по сравнению с серийными образцами обладают повышенными морозо- (в 2 раза), износо- (в 2 раза), агрессивностойкостью (в зависимости от среды в 2 – 10 раз), упруго-прочностными свойствами (условное напряжение при 100 % удлинении — в 1,5 раза, эластичность — на 40 %).

Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков

Резины на основе неполярных каучуков общего назначения

Число каучуков, резины из которых могут надежно эксплуатироваться при температурах $-50 \div -60$ °С, ограничено. Наиболее морозостойким каучуком общего назначения является некристаллизующийся каучук СКМС-10. Резины из него работоспособны при температурах до -70 °С, однако их использование затруднено из-за неудовлетворительных технологических свойств каучука вследствие его жесткости. Некристаллизующийся будадиен-стирольный каучук растворной полимеризации ДССК-18 также обеспечивает высокую морозостойкость и не требует дополнительной термoplastикации, однако его промышленный выпуск в России в настоящее время осуществляется в ограниченном количестве.

Применение резин на основе неполярных каучуков общего назначения в авиации и космонавтике ограничено их низкой атмосферо- и озоностойкости.

Резины на основе пропиленоксидных каучуков

Пропиленоксидный каучук (СКПО) представляет собой сополимер пропиленоксида (ПО) и непредельного эпоксида, в качестве которого наиболее часто применяется аллилглицидиловый эфир (АГЭ). Звенья АГЭ равномерно распределяются по цепи полимера, а присутствие 2 – 3 мол. % непредельного ПО позволяет проводить серную вулканизацию. Высокая подвижность связи С – О дает возможность прогнозировать хорошие низкотемпературные характеристики каучука. Это подтверждается низкой температурой стеклования T_c — -74 °С. Резины на основе СКПО имеют высокий K_v (до 0,8 при -50 °С) [43, 44]. В России организовано опытное производство СКПО на Стерлитамацком ЗАО “Каучук” по ТУ 2294-067-16810126–2003.

Резины на основе фторкаучуков

Резины на основе фторкаучуков не являются морозостойкими, вследствие отсутствия двойных

связей в главной цепи и наличия полярных фтор-содержащих групп в боковой цепи. Однако они необходимы для экстремальных условий авиации и космонавтики, когда требуется высокая масло- и топливостойкость, а также устойчивость к воздействию высоких давлений. Относительно повышенную морозостойкость имеют каучуки СКФ-260, СКФ-260В и СКФ-260 МПАН. Серийно выпускают резиновые смеси на основе фторкаучуков 51-1742 и 51-1780, работоспособные при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков

Морозостойкость резин на основе каучуков СКН определяется содержанием нитрила акриловой кислоты. С увеличением его содержания морозостойкость резин падает. При этом чем ниже T_c , тем хуже маслостойкость каучука и резин на его основе. Из БНК, производимых в России, наилучшую морозостойкость имеют СКН-18 и заменивший его БНКС-18. Однако при замене эмульгатора, при переходе от сульфонатного каучука (СКН) к парафинатному (БНКС) морозостойкость резин снижается. Это связано не с ухудшением низкотемпературных свойств самого каучука, а изменением структуры вулканизата в присутствии эмульгатора. Введение пластификаторов является эффективным способом повышения морозостойкости БНК. В зависимости от содержания и типа пластификатора минимальная температура резин из СКН составляет: СКН-18 и БНКС-18 — $-45 \div -55\text{ }^{\circ}\text{C}$; СКН-26 и БНКС-26 — $-40 \div -50\text{ }^{\circ}\text{C}$; СКН-40 и БНКС-40 — $-10 \div -30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наиболее морозостойкими, работоспособными до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, являются серийные резины следующих марок: В-14-1; 7-В-14-1; 7130; 7-7130; 51-1666-2; ИРП-1353; ИРП-1352; 51-1668; 51-1683; 98-1; 4326-1 НТА; 57-037; ИРП-1078.

Большие перспективы имеют резины на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК). Гидрирование за счет насыщения двойных связей позволяет улучшить практически все основные эксплуатационные свойства резин уплотнительного назначения: прочностные характеристики, масло- и износостойкость [45].

Большая технологическая проблема — гидрирование каучуков с малым содержанием НАК, что приостанавливало их применение для изготовления морозостойких уплотнений. В настоящее время эта проблема решена и, несмотря на высокую стоимость каучука, исследование и разработка резин на их основе является актуальной задачей и позволяет создавать морозостойкие резины с уникальным

комплексом свойств [46]. Так, технологами Курского завода РТИ созданы уплотнительные резины на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука с морозостойкостью до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Резины на основе этилен-пропиленовых каучуков

Морозостойкость резин на основе СКЭПТ определяется происходящими процессами микрокристаллизации, скорость и степень которых тем меньше, тем выше содержание пропилена. Для получения морозостойких резин предпочтительнее выбирать каучуки с высоким содержанием пропиленовых звеньев и относительно невысокой молекулярной массой. Пластификаторами резин на основе СКЭП и СКЭПТ служат насыщенные соединения, такие как парафиновые и минеральные масла. В смесях на основе СКЭПТ применяют вулканизирующие пластификаторы: низкомолекулярные полибутадиены с высоким содержанием винильных соединений и без функциональных концевых групп. Морозостойкие смеси на основе СКЭП и СКЭПТ, работоспособные в интервале температур от -50 до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ получают из серийных резин марок: ИРП-1375; ИРП-1376; ИРП-1377; 51-1481; 51-1524; 51-5015; ПС-04; 57-7018; 9123; 6235; 2682; 18-429.

Резины на основе силиконовых каучуков

Важнейшим преимуществом резин на основе силиконовых каучуков является возможность длительной эксплуатации в очень широком интервале температур: от $-50 \div -55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $250 - 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кратковременно до $300 - 330\text{ }^{\circ}\text{C}$), морозостойких композиций от -80 до $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также стойких к воздействию озона, влаги и УФ-излучения. Макромолекулы полиорганосилоксанов имеют форму спиралей, что обеспечивает высокую сегментальную подвижность, следствием чего являются низкие значения T_c . В то же время, большая гибкость цепей и регулярность строения полисилоксанов приводят к высокой способности к кристаллизации при низких температурах. Характерной особенностью этих каучуков является повышенная способность к кристаллизации при увеличении густоты пространственной сетки до определенного предела, зависящего от типа и содержания наполнителя, а также антиструктурирующей добавки. Таким образом, морозостойкость резин на основе силиконовых каучуков полностью определяется процессами стеклования и кристаллизации каучука. Средства рецептурного управления морозостойкостью резин для данных каучуков практически отсутствуют. Высокая скорость кристал-

лизации полисилоксанов приводит к тому, что даже кратковременная их морозостойкость определяется не стеклованием, а кристаллизацией. Наиболее морозостойкими (сохраняющими эластичность до температуры $-80 \div -90$ °С) являются резины на основе каучука СКТЭ-30, содержащие этильные звенья, а также СКТФВ-2101 и СКФВ-2103, содержащие 8 – 10 мол. % дифенилсилоксановых звеньев. Для изготовления резиновых деталей, которые должны эксплуатироваться до температур $-55 \div -60$ °С используют резины следующих марок: ИРП-1265; ИРП-1266; ИРП-1267; ИРП-1338; ИРП-1354; ИРП-1401. При необходимости продолжительной эксплуатации деталей следует проверять их длительную морозостойкость.

Резины на основе фторсилоксановых каучуков

Особый интерес с точки зрения морозостойкости представляют резины на основе каучука СКФТ-50. При температуре -90 °С такой каучук не кристаллизуется, поэтому не требуются дополнительного введения пластификаторов, улучшающих морозостойкость резин, то есть она сохраняется при длительной эксплуатации. Менее работоспособны резины из СКФТ-100. Их рекомендуется использовать при температурах до -50 °С и закономерности поведения таких резин при низких температурах аналогичны закономерностям в процессе микрокристаллизации. Все свойства резин на основе фторсилоксановых каучуков находятся в прямой зависимости от содержания в них трифторпропильных звеньев, связанных с атомом кремния. Однако увеличение содержания трифторпропильных звеньев, обеспечивающее работоспособность резин в жидких углеводородных средах, значительно снижает морозостойкость резин. Их температура стеклования T_g линейно возрастает с увеличением содержания этих звеньев. K_v резин из СКФТ-50 и СКФТ-100 при -50 °С составляет 0,6 и 0,2, соответственно. Несмотря на это, резины на основе фторсилоксановых каучуков являются наиболее морозостойкими материалами для эксплуатации в топливах и других углеводородных средах. На основе фторсилоксановых каучуков производят серийные резины марок 51-1434 (температура эксплуатации $-50 \div -55$ °С), 51-1570 и 51-1749 (температура эксплуатации -70 °С). Выпускают также резины марок ФС: ФС-55-1 и ФС-55-2, предназначенные для работы при температурах до -60 °С; ФС-55 и ФС-55-3 — для работы при температурах до -55 °С. При необходимости продолжительной эксплуатации деталей из резин на основе СКФТ-100 следует проверять их длительную морозостойкость.

Резины на основе эпихлоргидриновых каучуков

Перспективны для изготовления морозостойких уплотнений также резины на основе эпихлоргидриновых каучуков. Материалам на их основе присущи: высокая стойкость к нефтепродуктам, газонепроницаемость, теплостойкость и другие ценные свойства. Лидером по производству этого каучука является фирма “Zeon” (США). Наибольший интерес представляют производимые компанией “Zeon” каучуки Hydrin TX7 ($T_g = -49$ °С) и Hydrin T6000 ($T_g = -60$ °С) [47]. В настоящее время ведутся работы по апробации этих каучуков в рецептурах морозостойких резин уплотнительного назначения.

Таким образом, использование большого набора рецептурных приемов позволяет создавать широкий спектр морозостойких резин с заранее заданными свойствами. Проведенный анализ показал, что морозостойкость резин определяется, прежде всего, типом применяемых для их изготовления каучуков (полярные или неполярные). Морозостойкость резин на основе неполярных каучуков определяется главным образом скоростью кристаллизации при отрицательных температурах. Морозостойкость резин из полярных каучуков — типом и содержанием полярных групп, а также их положением в структуре полимерной цепи. Ингредиенты резиновых смесей (наполнители, пластификаторы и компоненты вулканизирующей системы) во многом определяют морозостойкость резин. Выявленные в работе закономерности позволяют в максимальной степени прогнозировать свойства и на этих принципах разрабатывать рецептуру морозостойких резин с использованием преимуществ различных каучуков.

Заключение

Разработка морозостойких резин — сложная и многогранная проблема, требующая решения в ближайшее время в связи с активным освоением российского Севера, что позволит обеспечить высокую работоспособность машин и механизмов в целом в экстремальных арктических условиях. Авторами предложены пути направленного создания резин для работы в условиях низких температур. Показаны возможности повышения работоспособности уплотнительных резин при использовании термодинамически несовместимых смесей полимеров, нанонаполнителей различных типов и т.д. Необходимо проведение дополнительных исследований для таких полимеров как ГБНК и СКПО. Комплексные поиски к созданию рецептур морозостойких резин для крайнего Севера, предложенные авто-

рами настоящего исследования, позволят улучшить эксплуатационные характеристики деталей из них.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-33-00032).

Литература

1. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин. *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 3, с. 53 – 55.
2. Авиационные правила. Гл. 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории. М.: ОАО Авиаиздат, 2009, 274 с.
3. 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).
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов. *Российские нанотехнологии*, 2013, т. 8, № 3 – 4, с. 24 – 42.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения. Деформация и разрушение материалов, 2011, № 1, с. 34 – 40.
6. Земский Д.Н., Чиркова Ю.Н. Новые ингредиенты резиновых смесей. *Вестник Казанского технологического университета*, 2013, т. 16, № 12, с. 143 – 145.
7. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2008, № 3, с. 2 – 14.
8. Селютин Г.Е., Попова О.Е., Гаврилов Ю.Ю., Ворошилов В.А., Турушев А.В. Композиционный маслостойкий износостойкий материал. Патент РФ № 2437903, опублик. 27.12.2011.
9. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: Техинформ, 2012, 1385 с.
10. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*, 2012, № 5, с. 7 – 17.
11. 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.
12. 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).
13. Ерасов В.С., Котова Е.А. Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц. *Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 3, с. 30 – 36.
14. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении. *Российский химический журнал*, 2010, т. LIV, № 1, с. 3 – 4.
15. Черский И.Н., Попов С.Н., Гольдштрах И.З. Проектирование и расчет морозостойких подвижных уплотнений. Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1992, 123 с.
16. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Под ред. Дика Дж. С. Пер. с англ. Под ред. Шершнева В.А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010, 620 с.
17. Ходакова С.Я., Андрейкова Л.Н., Беккер А.В. Резиновая смесь. Патент РФ № 2309962, опублик. 10.11.2007.
18. Русецкий В.Н., Коровина Ю.В., Русецкий Д.В., Лейзеронк М.Е., Кротова Т.В., Михедов Н.Н., Касперович В.И., Долинская Р.М., Щербина Е.Е. Вулканизуемая резиновая смесь на основе акрилатного каучука повышенной износостойкости. Патент Беларуси № 2296784; опублик. 10.04.2007.
19. Сорокина В.А., Пискунова Е.Е., Кузнецова С.В., Кузнецов В.Б., Васильев Д.Н., Варнашова Н.П., Ефремова Л.С. Облегченный морозостойкий материал с пониженной горючестью. Патент РФ № 2470045; опублик. 20.12.2012.
20. Русецкий В.В., Лейзеронк М.Е., Кротова Т.В., Русецкий Д.В., Максимова В.П., Коровина Ю.В., Михедов Н.Н., Касперович В.И., Кузьмин И.В., Мельников В.И. Вулканизуемая резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука. Патент Беларуси № 2492192; опублик. 20.11.2011.
21. Guoqiang Luo; Jianping Mao; Janxing Jang. Резина стойкая к старению и к холоду. Патент КНР № 102558629; опублик. 11.07.2012.
22. Hua Zheng; Anhui Pan; Qiang Tao. Композиция на основе хлоропренового каучука с улучшенной морозостойкостью. Патент КНР № 101353453; опублик. 28.01.2009.
23. Wang Hailing; He Hisong; Zhang Honguang; Zhang Dongdong; Hu Guanghui. Высокоэффективный морозостойкий и самозатухающий материал покрытия на основе хлоропренового каучука. Патент КНР № 103113640; опублик. 22.05.2013.
24. Xu Wenli. Морозо-, топливостойкий модифицированный изоляционный материал кабеля на основе хлоропренового каучука. Патент КНР № 103524817; опублик. 19.02.2014.
25. Xie Hua. Морозо-, топливостойкий модифицированный изоляционный материал кабеля на основе смеси каучуков. Патент КНР № 103589024; опублик. 19.02.2014.
26. Xu Yansen. Новый материал на основе хлоропренового каучука: Патент КНР № 103739760; опублик. 23.04.2014.
27. Yubin Mao. Морозостойкий и устойчивый к коррозии очень гибкий кабель для ветряных генераторов. Патент КНР № 102682886; опублик. 19.09.2012.
28. Matsushita Takao, Shigehisa Yasumichi. Маслостойкая композиция на основе силоксанового каучука: Патент США № 5399602; опублик. 21.03.1995.

29. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА "Истек", 2009, 504 с.
30. Осишник И.А., Шутин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007, 972 с.
31. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2. М.: Советская Энциклопедия, 1972.
32. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федотова Е.С. Перспективы применения нового пластификатора дибутоксиэтиладипината для производства резин уплотнительного назначения с повышенной морозостойкостью. Каучук и резина, 2008, № 2, с. 18 – 22.
33. Портнягина В.В., Соколова М.Д., Петрова Н.Н., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Модификация резин природными цеолитами при создании морозостойких уплотнений горнодобывающей техники Севера. Горный-информационный аналитический бюллетень, 2012, № 11, с. 392 – 401.
34. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В., Морозова Л.Я. Разработка эластомерных нанокомпозитов уплотнительного назначения для техники Севера. Известия Самарского научного центра РАН. Самара: Изд-во Самарского научного центра, 2011, с. 397 – 401.
35. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Биклибаева Р.Ф. Износостойкая смесь на основе пропиленоксидного каучука. Патент РФ № 2294346; опубл. 20.05.2005.
36. Соколова М.Д., Ларионова М.Л., Попов С.Н., Морозова Л.Я., Андрианова О.А. Цеолитосодержащая морозостойкая резиновая смесь: Патент РФ № 2326903; опубл. 20.06.2008.
37. Соколова М.Д., Шадрин Н.В., Давыдова М.Л., Христофорова А.А., Попов С.н., Морозова Л.Я., Аввакумов Е.Г., Винокурова О.Б. Резиновая смесь, модифицированная композицией сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопласти магния. Патент РФ № 2425851; опубл. 10.08.2011.
38. Савельев А.В., Внукова В.Г. Влияние наполнителей на адгезионную прочность несовместимых полимеров. Каучук и резина, 1986, № 9, с. 31 – 33.
39. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на термодинамическую устойчивость смесей полимеров. Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 1997, т. 39, № 6, с. 1060 – 1063.
40. Давыдова М.Л., Соколова М.Д. Перспективный технологический способ получения полимерэластомерного материала. Вопросы материаловедения, 2013, № 3 (75), с. 41 – 47.
41. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Okhlopko A.A., Lee J., Jeong D.Y., Le Shim E. Cho J.-H. Enhancement of compatibility between ultrahigh-Molecular-Weight polyethylene particles and butadiene-Nitrile rubber matrix with nanoscale ceramic particles and characterization of evolving layer. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2013, v. 34, no. 12, p. 3762 – 3766.
42. Шадрин Н.В., Соколова Д.Д. Исследование влияния активированного цеолита на деформацию полимер-эластомерных композитов методом атомно-силовой микроскопии. Материаловедение, 2014, № 7, с. 17 – 22.
43. Портнягина В.В., Петрова Н.Н., Сибирякова Е.М. Исследование влияния бентонитов на структуру и свойства резин на основе пропиленоксидного каучука. В сб. трудов IV Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Якутск: ИФТПС СО РАН, 2008, с. 131.
44. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федорова А.Ф., Биклибаева Р.Ф. Морозостойкая резиновая смесь на основе пропиленоксидного каучука. Патент РФ № 2294341; опубл. 20.05.2005.
45. Лысова Г.А., Донцов А.А. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства. Рецептуростроение. Применение. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991, 58 с.
46. Анисимов Б.Ю., Дыкман А.С., Имянитов Н.С., Поляков С.А. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков. Каучук и резина, 2007, № 2, с. 32 – 34.
47. https://www.zeonchemicals.com/Hydrin/product_grade_T6000.aspx

References

1. Chaikun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Osobennosti postroenia receptur dlya morozostoikih rezin [Composing of cold-resistant rubbers]. *Aviacionnye materialy i tehnologii — Aviation materials and technologies*, 2012, no. 3, pp. 53 – 55.
2. *Aviacionnye pravila. Gl. 25. Normy letnoj godnosti samoletov transportnoj kategorii.* [Aviation rules. Ch. 25. Standards of flight fitness of transport airplanes]. 3d edition. 2009, Aviaizdat, 274 p.
3. Efimov V.A., Shvedkova A.K., Korenkova T.G., Kirillov V.N. *Issledovanie polimernyh konstrukcionnykh materialov pri vozdeystvii klimaticheskikh faktorov I nagruzokv laboratornykh I naturnykh usloviah* [Investigating polymer construction materials under influence of climatic factors and loads in laboratory and natural conditions]. VIAM publications. 2013, no. 1, article 05 (viam-works.ru).
4. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.J. Perspektivy ispolzovania uglerodosoderzhashikh nanochastich v svazjushikh dla polymernykh kompozicionnykh materialov [Perspectives of using carbon containing binders for polymer composition materials]. *Rossijskie nanotechnologii — Russian nanotechnologies*. 2013, vol. 8, no. 3 – 4, pp. 24 – 42.
5. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Klimaticheskoe starenie kompozicionnykh materialov aviacionnogo naznachenia. [Climatic ageing of aviation composition materials]. Part III. Znachimye factory starenia. [Significant factors of ageing]. *Deformacia i razrushenie materialov — Materials deformation and destruction*. 2011, no.1, pp. 34 – 40.
6. Zemskij D.N., Chirkova J.N. Novye ingredienty rezinovikh smesej. [New ingredients of rubber stocks]. *Vestnik Kazanskogo technologicheskogo universiteta — Bulletin of Kazan technological university*, 2013, vol. 16, no. 12, pp. 143 – 145.
7. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials]. *Vse materialy. Encyclopedicheskoy*

- spravochnik — All materials. Encyclopedic guide*, 2008, no. 3, pp. 2 – 14.
8. Selyutin G.E., Popova O.E., Gavrilov Yu.Yu., Voroshilov V.A., Turushev A.V. *Kompozitsionny maslobenzostojky iznosomorozostojky material* [Composition oil and gasoline-resistant wearing- and cold-resistant material]. Patent 2437903 RF, published 27.12.2011.
 9. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. Bolshoj *spravochnik rezinshika* [Big rubber guide], 2 parts. Moscow, Techninform MAI Publ., 2012, 648 p. ISBN 978-5-89551-025-4.
 10. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov I tehnologii ih pererabotki do 2030 [Strategy of materials and processing technologies development up to 2030]. *Aviacionnye materialy i tehnologii — Aviation materials and technologies*. 2012, no. 5, pp. 7 – 17.
 11. Eliseev O.A., Krasnov L.L., Zaitseva E.I., Savenkova A.V. Pererabotka I modifitsirovanie elastomernykh materialov vo vseklimatezhskix usloviyax [Processing and modification of elastomers at all-climate conditions]. *Aviacionnye materialy i tehnologii — Aviation materials and technologies*. 2012, no. 5, pp. 309 – 314.
 12. Chaikun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. *Osobennosti morozostojkih rezin na osnove razlichnykh kauchukov* [Special features of cold-resistant rubbers based on various grow rubbers]. VIAM publications. 2013, no. 12, Article 04 (viam-works.ru).
 13. Erasov V.S., Kotova E.A. Eroziionnaya stoikost aviatsionnix materialov k vozdeistviyu tverdykh (pylevix) chastits. [Erosion resistance of aviation materials to solid (dust) particles impact]. *Aviacionnye materialy i tehnologii — Aviation materials and technologies*. 2011, no 3, pp. 30 – 36.
 14. Kablov E.N. Khimiya v aviatsionnom materialovedenii [Chemistry in aviation material science]. *Rossijskij khimicheskij gurnal — Russian journal of general chemistry*. 2010, vol. LIV, no.1, pp. 3 – 4.
 15. Tchershij I.N., Popov S.N., Goldstrax I.Z. *Proektirovanie i raschet morozostojkikh podvignikh uplotnenij* [Design and calculating cold-resistant mobile seals]. Novosibirsk, Nauka. Sibirskoe otd. Publ., 1992, 123 p.
 16. Dick J.S. *Tehnologiya rezini: Retsepturostroenie i ispytania* [Rubber technology: Composition construction and trials]. St-Petersburg, Scientific backgrounds and technologies Publ., 2010, 620 p.
 17. Khodakova S.Ya., Andreykova L.N., Bekker A.V. *Rezinovaya smes* [Rubber stock]. Patent 2309962 RF, publ. 10.11.2007.
 18. Dolinskaya R.M., Kasperovich V.I., Korovina Yu.V., Krotova T.V., Leyzeronok M.E., Mikhedov N.N., Rusetsky V.V., Rusetsky D.V., Shcherbina Ye.I. *Vulkanizuemaya rezinovaya smes na osnove akrilatnogo kauchuka povitchennoj iznosostoikosti* [Vulcanable rubber stock based on acrylate rubber with increased wearing resistance]. Patent 2296784 Belorussia, publ. 10.04.2007.
 19. Sorokina V.A., Piskunova Ye.E., Kuznetsova S.V., Kuznetsov V.B., Vasilyev D.M., Varnashova N.P., Yefremova L.S. *Oblegchennij morozostojkij material s povitchennoj goruchestju* [Low-weight cold-resistant material with increased flammability]. Patent 2470045 RF, publ. 20.12.2012.
 20. Rusetskii V.V., Leyzeronok M.E., Krotova T.V., Rusetskii D.B., Maksimova V.P., Korovina Yu.V., Mikhedov N.N., Kasperovich V.I., Kuzmin I.V., Melnikov V.I. *Vulkanizuemaya rezinovaya smes na osnove butadien – nitrilnogo kauchuka* [Vulcanable rubber stock based on butadiene-nitrile rubber]. Patent Belorussia 2492192 , publ. 20.11.2011.
 21. Guoqiang Luo; Janping Mao; Janxinc Jang. *Rezina stojkaya k stareniju i xolodu* [Rubber resistant to ageing and cold]. Patent 102558629 China, publ. 11.07.2012.
 22. Hua Zheng; Anhui Pan; Qiang Tao. *Kompozitsiya na osnove xloroprenovogo kauchuka s ulutchennoj morozostojkostju* [Composition based on chloroprene rubber with improved cold-resistance]. Patent 101353453, China, publ. 28.01.2009.
 23. Wang Hailing; He Hisong; Zhang Honguang; Zhang Dongdong; Hu Guanghui. *Visokoeffektivnij morozostojkij i samozatuxayutshij material pokrytiya na osnove xloroprenovogo kauchuka* [Highly effective cold-resistant and self-extinguishing covering material based on chloroprene rubber]. Patent 103113640, China, publ. 22.05.2013.
 24. Xu Wenli. *Morozo-, toplivostojkij modiitsirovannij izoljatsionnij material kabelya na osnove xloroprenovogo kauchuka* [Cold- and fuel-resistant modified isolation cable material based on chloroprene rubber]. Patent 103524817, China, publ. 19.02.2014.
 25. Xie Hua. *Morozo-, toplivostojkij modiitsirovannij izoljatsionnij material kabelya na osnove smesi kauchukov* [Cold- and fuel-resistant modified isolation cable material based on rubber stock]. Patent. 103589024, China, publ. 19.02.2014.
 26. Xu Yansen. *Novij material na osnove xloroprenovogo kauchuka* [New material based on chloroprene rubber]. Patent 103739760, China, publ. 23.04.2014.
 27. Yubin Mao. *Morozostojkij I ustojchivij k korrozii otchen gibkij kabel dlya vetranih generatorov* [Cold- and corrosion-resistant very flexible cable for wind generators]. Patent 102682886 China, publ. 19.09.2012.
 28. Matsushita Takao, Shigehisa Yasumichi. *Maslostojkaya kompozitsiya na osnove siloksanovogo kauchuka* [Oil-resistant compound based on siloxane rubber]. Patent 5399602 USA, publ. 21.03.1995.
 29. Kornev A.A., Bukanov A.V., Tsheverdyayev O.N. *Teknologiya elastomernykh materialov* [Elastomer materials technology]. Moscow, NPPA Istek Publ., 2009, 504 p.
 30. Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. *Proizvodstvo rezinovykh tehnikeskikh izdelij* [Manufacturing of rubber technical goods]. Voroneg, Russia, Voroneg State Technol. Acad. Publ., 2007, 972 p.
 31. Kargin V.A. *Entsiklopediya polimerov*. T. 1 [Polymer encyclopedia. Vol. 1]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1972, 1224 p.
 32. Petrova N.N., Portnyagina V.V., Fedotova E.S. *Perspektivi primeneniya novogo plastifikatora dibutoksietiladipinata dlya proizvodstva rezin uplotnitelnogo naznacheniya s povitchennoi morozostojkostju* [Perspectives of usage of new plasticizer dibutoksietiladipinate for manufacturing of sealing rubbers with increased cold-resistance]. *Kauchuk*

- i rezina — Grow rubber and rubber*, 2008, no. 2, pp.18 – 22.
33. Portnyagina V.V., Sokolova M.D., Petrova N.N., Davidova M.L., Shadrinov N.V. Modifikatsiya rezin prirodnimi ceolitami pri sozdanii morozostoikikh uplotnenij gornodobivaitchej tehniky Severa [Rubber modification by natural zeolites when constructing cold-resistant seals for mining machinery]. *Gornij informatsionnij analiticheskiy bulletin — Mountain information-analytical bulletin*, 2012, no. 11, pp. 392 – 401.
34. Sokolova M.D., Davidova M.L., Tchadrinov N.V., Morova L.Ya. Razrabotka elastomernirh nanokompozitov uplotnitelnogo naznatcheniya dlya tehniki Severa [Designing elastomeric sealing nanocomposites for the Northern machinery]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tcentra RAN — Proceedings of Samara science center*. Samara, Samarskii nauchnyi centr Publ., 2011, pp. 397 – 401.
35. Petrova N.N., Portnyagina V.V., Biklibayeva R.F. *Iznosostoikaya smes na osnove propilenoksidnogo kautchuka* [Wearing-resistant stock based on propilenoxide grow rubber]. Patent 2294346 RF, publ. 20.05.2005.
36. Sokolova M.D., Larionova M.L., Biklibayeva R.F., Popov S.N., Morova L.Ya., Adrianova O.A. *Tceolitoso-dergatchaya morozostoikaya rezinovaya smes* [Zeolite-containing cold-resistant rubber stock]. Patent 2326903 RF, publ. 20.06.2008.
37. Bagayeva N.B., Bagayev S.I., Lysov D.S. *Rezinovaya smes, modifitsirovannaya kompozitsiej sverkhmolekulyarnogo polietilena i nanotshpineli magniya* [Rubber stock modified by composition of supermolecular polyethylene and magnesium nanopowder]. Pat. 2425851 RF, publ. 10.08.2011.
38. Saveljev A.V., Vnukova V.G. Vliyanie napolnitelej na adgezionnuju protchnost nesovmestimikh polimerov [Impact of fillers on adhesive strength of incompatible polymers]. *Kautchuk i rezina — Grow rubber and rubber*, 1986, no. 9, p.31.
39. Zaikin A.E., Galikhanov M.F., Arkhierceev V.P. Vliyanie napolnitelya na termodinamicheskiy ustoychivost smesey polimerov [Impact of filler on thermodynamic stability of polymer stocks]. *Visokomolekulyarnie soedineniya — High-molecular compounds*. Ser. B/1997, vol. 39, no. 6, pp. 1060 – 1063.
40. Davydova M.L., Sokolova M.D. Perspektivnij tekhnologicheskij sposob polutcheniya polimerelastomernogo materiala [Perspective technological method of polymere-elastomeric material production]. *Voprosi materialovedeniya — Problems of material science*, 2013, no. 3 (75), p. 41 – 47.
41. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Okhlopkova A.A., Lee J., Jeong D.Y., Le Shim E. Cho J-H. Enhancement of compatibility between ultrahigh-Molecular-Weight polyethylene particles and butadiene-Nitrile rubber matrix with nanoscale ceramic particles and characterization of evolving layer. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, vol. 34, no. 12, pp. 3762 – 3766.
42. Shadrinov N.V., Sokolova M.D. Issledovanie vliyaniya aktivirovannogo zeolita na deformatsiyu polimerelastomernikh kompozitov metodom atomno — silovoj mikroskopii [Investigating impact of activated zeolit on the deformation of polymerelastomeric composites by atomic-force microscopy]. *Materialovedenie — Material science*, 2014, no. 7, pp. 17 – 22.
43. Portnyagina V.V., Petrova N.N., Sibiryakova E.M. *Issledovanie vliyaniya bentonitov na strukturu i svoystva rezin na osnove propilenoksidnogo kautchuka* [Investigation of impact of bentonites on structure and properties of rubbers based on propilenoxide grow rubber]. In *Bulletin of works of Eurasian symposium for materials' strength and machinery for cold climate regions*. Yakutsk, 2008, p. 131.
44. Petrova N.N., Portnyagina V.V., Fedorova A.F., Biklibayeva R.F. *Morozostoikaya rezinovaya smes na osnove propilenoksidnogo kautchuka* [Cold-resistant rubber stock based on propilenoxide grow rubber]. Patent 2294341 RF, publ. 20.05.2005.
45. Lisova G.A., Dontsov A.A. *Gidrirovannye butadiene — nitrilnie kautchuki. Svoystva. Retsepturostroenie. Primenenie*. [Hydrogenated butadiene-nitrile rubber. Properties. Usage]. Moscow, TCNIITNeftekhim Publ., 1991, 58 p.
46. Anisimov B.Ju., Dikman A.S., Imjanitov N.S., Polyakov S.A. *Gidirovanie butadiene — nitrilnikh kautchukov* [Hydrogenation of butadiene-nitrile rubbers]. *Kautchuk i rezina — Grow rubber and rubber*. 2007, no. 2, p.32 – 34.
47. https://www.zeonchemicals.com/Hydrin/product_grade_T6000.aspx

Статья поступила в редакцию 5.05.2015 г.

Елисеев Олег Александрович — Федеральное Государственное Унитарное Предприятие “Всероссийский Институт Авиационных Материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), начальник лаборатории, специалист в области герметизирующих материалов и резин.

Чайкун Александр Михайлович — Федеральное Государственное Унитарное Предприятие “Всероссийский Институт Авиационных Материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области резин. E-mail: achaykun@rambler.ru.

Бузник Вячеслав Михайлович — Федеральное Государственное Унитарное Предприятие “Всероссийский Институт Авиационных Материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), доктор химических наук, академик РАН, начальник лаборатории, специалист в области физического материаловедения, фторполимеров.

Соколова Марина Дмитриевна — Институт проблем нефти и газа Сибирского Отделения РАН (677027, Якутск, Октябрьская ул., 1), заведующая лабораторией; Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, д. 58), профессор, доктор технических наук, специалист в области полимерного материаловедения и разработки морозостойких резин. E-mail: marsokol@mail.ru.

Попов Савва Николаевич — Институт проблем нефти и газа Сибирского Отделения РАН (677027, Якутск, Октябрьская ул., 1), доктор технических наук, заместитель директора, специалист в области герметологии и полимерного материаловедения. E-mail: inm@ysn.ru.

The basic principles of creation of formula cold-resistant rubbers stock for the products maintained in the conditions of the Arctic climate

O. A. Eliseev, A. M. Chaykun, V. M. Buznik, M. D. Sokolova, S. N. Popov

The article is devoted to consideration of fundamental provisions at creation of formula rubbers stock for sealing industrial rubber details, operable in the conditions of influence of low temperatures. The main utilization properties of cold-resistant rubbers and feature of their application are given.

Keywords: cold-resistant, rubber compounds, rubbers.

Eliseev Oleg — Federal State Unitary Enterprise VIAM (105005, Moscow, Radio St., 17). Head of department, specialist in hermetic materials and rubbers.

Chaykun Aleksandr — Federal State Unitary Enterprise VIAM (105005, Moscow, Radio St., 17), senior researcher. E-mail: achaykun@rambler.ru.

Buznik Vyacheslav — Federal State Unitary Enterprise VIAM (105005, Moscow, Radio St., 17), specialis in physical material science, fluoropolymers, Dr Sci (chem), academician of RAS, head of department.

Sokolova Marina — Institute of Oil and Gas Problems SB RAS (677891, Yakutsk, Russia, Oktyabrskaya, 1), head of department. North-Eastern Federal University (Yakutsk, Kulakovskogo, 48), DrSci (Eng), professor, specialist in polymer material science and cold-resistant rubbers composition. E-mail: marsokol@mail.ru.

Popov Savva — Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, (677891, Yakutsk, Russia, Oktyabrskaya, 1), DrSci (Eng), deputy director, specialist in hermetic and polymer material science. E-mail: inm@ysn.ru.