
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**Всероссийская
научно-техническая конференция
«Фундаментальные и прикладные исследования в
области уплотнительных, герметизирующих и
огнетеплозащитных материалов»**

Материалы конференции

27 сентября 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 678

ББК 35.72

Ф94

Редакционная коллегия:

Б.Ф. Павлюк, к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»; Я.А. Брык, начальник лаборатории; А.М. Чайкун, к.т.н., заместитель начальника лаборатории по науке; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Ф94 **Фундаментальные и прикладные исследования в области уплотнительных, герметизирующих и огнетеплозащитных материалов** : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 27 сент. 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 151 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-51-7. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- современное состояние герметизирующих материалов в РФ;
- основные направления развития эластомерных уплотнительных материалов;
- применение полимерных уплотнительных материалов в огне- и теплозащитных композициях;
- термоэластопласты - перспективный класс полимерных материалов; основные технические характеристики; варианты применения в качестве уплотнительных материалов.

Конференция посвящена 115-летию со дня рождения д.т.н., профессора Николая Семеновича Лезнова.

УДК 678

ББК 35.72

ISBN 978-5-905217-51-7

© ФГУП «ВИАМ», 2019

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

Д.В. Гращенко – к.т.н., заместитель Генерального директора по неметаллическим материалам.

Заместители председателя:

Б.Ф. Павлюк – к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза».

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

Я.А. Брык - начальник лаборатории;

А.М. Чайкун - к.т.н., заместитель начальника лаборатории по науке;

И.Ю. Смирнова – начальник сектора;

С.Г. Платонов – ведущий специалист;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории;

А.В. Бабин – ведущий инженер.

СОДЕРЖАНИЕ

Клеи и технологии для изготовления резинотехнических изделий авиационного назначения	6
Исаев А.Ю.; Петрова А.П.; Тюменева Т.Ю.; Лукина Н.Ф.	
Основные принципы создания рецептур эластомерных огнетеплозащитных материалов	16
Каблов В.Ф.; Новопольцева О.М.; Кейбал Н.А.; Кочетков В.Г.	
Основные направления в области разработки и применения ингибирующих профилактических материалов для защиты от коррозионных повреждений	24
Брык Я.А.; Смирнов Д.Н.; Авдюшкина Л.И.	
Особенности применения низкомолекулярных кремнийорганических каучуков в герметизирующих композициях	35
Герасимов Д.М.; Илюхина М.А.; Глазов П.А.	
Огнезащитные покрытия на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков.....	49
Венедиктова М.А.; Краснов Л.Л.; Петрова А.П.	
Фундаментальные основы разработки рецептур эластомерных композиций для работы в условиях арктического климата	64
Чайкун А.М.; Смирнов Д.Н.	
Отечественная активная двуокись марганца для вулканизации тиоколовых герметиков.....	78
Марков А.С.; Смирнов Д.Н.; Титов А.Л.	
Фундаментальные основы разработки рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости на основе каучуков лестничного строения.....	92
Чайкун А.М.; Венедиктова М.А.; Брык Я.А.	
Методы оценки пожароопасности тепло-огнезащитных материалов	105
Барботько С.Л.; Вольный О.С.; Боченков М.М.	

**Хлорированный синтетический полиизопрен в клеях для крепления
резины к металлу в процессе вулканизации 119**

Люсова Л.Р.; Зуев А.А.; Борейко Н.П.

**Особенности применения ленточного герметика для обеспечения
герметичности длинномерных конструктивных элементов 130**

Краснов Л.Л.; Кирина З.В.; Венедиктова М.А.

**Тиол- и силантерминированные полиуретаны и герметики на их
основе 144**

Куркин А.И.; Валеев Р.Р.; Самойлов А.В.

УДК 678

**Клеи и технологии для изготовления резинотехнических изделий
авиационного назначения**

Исаев А.Ю.¹, к.т.н.; Петрова А.П.¹, д.т.н.;

Тюменева Т.Ю.¹; Лукина Н.Ф.¹, к.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

Приведено описание разработок ФГУП «ВИАМ» в области эластомерных клеев и технологий их применения в авиационной технике. Изложены основные свойства резиновых клеев холодного отверждения и клеев, предназначенных для соединения резин с металлами в процессе вулканизации в исходном состоянии и после воздействия факторов, имитирующих эксплуатационные.

Ключевые слова:

эластомерные клеи, клеи холодного отверждения, склеивание резин, резинотканевых материалов, органического стекла, процесс вулканизации, прочность клеевых соединений.

В современной промышленности широко используются материалы на основе эластомеров – резины, эластомерные композиционные материалы, резинотекстильные материалы и клеи для соединения этих материалов.

Клеи на основе натуральных или синтетических эластомеров (каучуков) применяют для получения клеевых соединений, обладающих высокой эластичностью. Среди полимерных клеев эластомерные клеи занимают особое место, так как позволяют соединять не только однородные материалы, но и субстраты различной природы: металл с резиной, резину между собой и с тканью, резинотканевые материалы с металлом и с резиной, полимерно-пленочные материалы или искусственные кожи с металлами и т.п.

Среди клеев на основе эластомеров наиболее широкое применение в авиационной промышленности получили вулканизирующиеся или самовулканизирующиеся резиновые клеи, которые представляют собой однокомпонентные или двухкомпонентные составы, включающие раствор каучука с различными функциональными добавками и вулканизирующую систему. Отверждение этих клеев проходит или при комнатной (20 ± 5) °С, или при повышенных температурах.

В ФГУП «ВИАМ» работы последних лет в области создания клеев резинотехнического назначения были направлены на разработку клеев холодного отверждения взамен клеев, снятых с производства, а также клеев для склеивания резин с металлами в процессе вулканизации с повышенными функциональными свойствами.

Взамен широко использовавшегося ранее клея ВКР-15, разработан клей ВКР-60, который рекомендуется для склеивания с металлами невулканизированных резин на основе нитрильного каучука, нитрильного каучука с наиритом и на основе наирита с последующей котловой вулканизацией в паровой среде. Интервал рабочих температур клеевых

соединений на клею ВКР-60 составляет от минус 5 до 100 °С. При склеивании резин марок НО-68-1, 3826, 4327, ИРП-1078 с металлами – алюминиевым сплавом Д16АТ Ан.Окс.хром., углеродистой сталью 30ХГСА прочность клеевых соединений при отслаивании $S_{отсл.}$, выполненных с использованием клея ВКР-60, составляет при температуре 20 °С 3,5 до 9,9 кН/м со 100%-ным разрушением клеевых соединений по склеиваемой резине.

Клеевые соединения устойчивы к воздействию температур от 80 до 100 °С в течение 100 ч, агрессивным средам (топливу ТС-1, Нефрасу-80/120, маслу МС-8П). После воздействия указанных факторов разрушения клеевых соединений при температурах от 20 до 100 °С в процессе испытаний происходит по массиву склеиваемой резины.

Разработан однокомпонентный клей холодного отверждения марки ВКР-95, который в сравнении с аналогами – клеями холодного отверждения 88НП и ВКР-27 характеризуется более высоким уровнем клеевых соединений. Клей ВКР-95 рекомендуется для склеивания при нормальной температуре вулканизированных резин на основе натурального и бутадиен-нитрильных каучуков и прорезиненных тканей между собой и с металлами (углеродистыми сталями, алюминиевыми сплавами). Клей может эксплуатироваться в интервале температур от – 60 °С до +100 °С.

В таблице 1 представлены характеристики клеевых соединений при склеивании клеем ВКР-95 резинотканевого материала и резин с металлами.

Механические характеристики клеевых соединений, выполненные с использованием клея ВКР-95, при различных температурах

Характеристика	Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С/ характер разрушения			
		-60	20	100	110
1	2	3	4	5	6
Прочность при отслаивании, $S_{отс}$, кН/м	Ткань АХКР + Д16 Ан.Окс.Хром.	5,2/ по резине	4,9/ по ткани	2,8/ по резине	1,5/ по резине
	Резина 56В + Д16 Ан.Окс.Хром.	5,4/ по резине	4,1/ по резине	1,2/ по резине	0,3/ по резине
	Резина 56В + Д16 Ан.Окс.Хром. (термостатирование)	5,1/ по резине	4,1/	1,5/ по резине	0,5/ по резине
	Резина 56В+ст. 30ХГСА	-	4,0/ по резине	-	-
	Резина 3826 + Д16 Ан.Окс.Хром.	5,1/ по резине	4,1/ по резине	0,6/ по резине	0,1/ по резине
	Резина 3826+ ст. 30ХГСА	-	4,0/ по резине	-	-
Прочность при отрыве, $\sigma_{отр}$, МПа	Резина 3826 + Д16 Ан.Окс.Хром.	-	2,0/ по резине	-	-
	Резина 3826 + ст. 30ХГСА	-	2,2/ по резине	-	-
	Резина 56В + Д16 Ан.Окс.Хром.	3,4 по резине	2,2/ по резине	1,4/ по резине по ткани	0,3/ по резине по ткани
	Резина 56В + ст. 30ХГСА	-	2,1/ по резине	-	-
Прочность при расслоении, $S_{рассл.}$, кН/м	Резина 56В + резина 56В	6,7/ по резине	5,2/ по резине	2,2/ по резине	-
	Ткань АХКР + ткань АХКР	-	4,5/ по ткани	-	-

Выполнена квалификационная оценка свойств клея ВКР-95, в результате которой установлено, что клеевые соединения резин 56В, 3826 и ткани АХКР с алюминиевым сплавом Д16АТ Ан.Окс.хром или сталью 30ХГСА, выполненные с использованием этого клея, устойчивы к воздействию термического старения при температуре 100 С в течение 100, 200 и 500 ч, воды в течение 30 суток, термовлажностного старения (при температуре плюс 50°С и влажности 98%) в течение 60 суток, циклического воздействия температур от минус 60 до плюс 100°С (количество циклов – 5), микологической среды в

течение 90 суток, и агрессивных сред (топлива ТС-1 и масла МС-8П при температуре 20 в течение 30 сут и при 100 С в течение 5 ч).

С использованием клея ВКР-95 (в сочетании с эпоксидным клеем марки ВК-93 в качестве адгезионного подслоя) разработана технология приклеивания материала марки ВТП-1В, обладающего повышенной износоустойчивостью, что позволяет рекомендовать его для применения в качестве дополнительной защиты элементов конструкций вертолетов (лопастей несущих и рулевых винтов, днища фюзеляжа) от абразивного износа, что является чрезвычайно актуальной задачей в связи с эррозионными повреждениями, которые наблюдаются в процессе длительной эксплуатации вертолетной техники.

Разработан однокомпонентный клей горячего отверждения марки ВКР-85, который рекомендуется для крепления к металлам резин на основе бутадиен-нитрильного, полихлоропренового, натурального, натрийбутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков, этиленпропиленового каучука в процессе вулканизации. Клеевые соединения работоспособны в интервале температур от минус 60 °С до плюс 130 °С в различных климатических условиях. Клей ВКР-85 обеспечивает прочность клеевых соединений при отрыве при склеивании резин марок 3826, ИРП-1078, В-14, НО-68, ИРП-1376, 2959 с металлическими материалами – углеродистой сталью 30ХГСА, алюминиевым сплавом Д16АТ, нержавеющей сталью Х18Н9Т при температуре 20 °С от 3,9 до 5,4 МПа с характером разрушения клеевых соединений по резине, что превосходит свойства ранее разработанного клея марки Лейконат.

В таблице 2 представлены результаты испытаний клеевых соединений, выполненные с использованием клея ВКР-85, которые подтверждают их устойчивость к воздействию различных факторов. Характер разрушения клеевых соединений: частично по резине, частично – оголение металла.

Прочность при отрыве клеевых соединений, выполненных с использованием клея ВКР-85, при воздействии различных факторов

Склеиваемые материалы	Воздействующий фактор	Условия выдержки в среде		$\sigma_{отр}$, МПа, при 20 °С	
		Температура, °С	Продолжительность, ч		
Ст. 30ХГСА опескоструенная + резина 3826	Топливо Т-1	В исходном состоянии		5,5	
		20	3 000	4,1	
		130	100	3,5	
В исходном состоянии		5,0			
130		100	1,9		
В исходном состоянии		6,4			
130		100	3,6		
Ст. 30ХГСА зачищенная + резина ИРП-1078		Масло АМГ-10	В исходном состоянии		5,0
			130	100	2,5
	В исходном состоянии		4,7		
Ст. 1Х18Н9Т + резина В-14		95	120	4,3	
		В исходном состоянии		4,7	
Ст. 30ХГСА опескоструенная + резина НО-68-1	Термо- старение	130	100	4,7	
		130	250	5,2	
		В исходном состоянии		5,5	
130		100	4,9		
Ст. 30ХГСА опескоструенная + резина 3826			130	250	5,1

Клеевые соединения устойчивы к воздействию термовлажностного старения при температуре 50 °С и влажности 98% с сохранением 57% прочности при отрыве, при этом разрушение клеевых соединений происходит с оголением металла.

Разработан клей марки ВКР-86, который представляет собой 3-х компонентную композицию холодного отверждения пастообразной консистенции на основе жидких диметилсилоксановых эластомеров и наполнителя. Клеевая система, включающая клей ВКР-86 и адгезионный подслои П-42, рекомендуется для приклеивания вулканизированной кремнийорганической резины СИЛ-35 к оргстеклу СО-120 и к титановому сплаву ВТ-5, обеспечивает прочность связи при отслаивании резины СИЛ-35 (с нанесенным подслоем П-42) от органического стекла марки

СО-120А не менее 3,0 Н/мм. Испытание клеевых соединений на прочность при расслаивании проводят через 3 сут после склеивания.

Период жизнеспособности клея ВКР-86 после смешения компонентов составляет (5±1) ч. Жизнеспособность определяется временем с момента окончания перемешивания компонентов и нанесения клея на стеклянную пластину до момента образования на поверхности клея резиноподобной пленки.

Клей ВКР-86 рекомендован для эксплуатации в интервале температур от минус 60 °С до плюс 80 °С. Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 3, клеевые соединения, выполненные с использованием клея ВКР-86, устойчивы к воздействию различных факторов.

Таблица 3

Прочность при отслаивании клеевых соединений, выполненных с использованием клея ВКР-86, после воздействия различных факторов

Склеиваемые материалы	Воздействующий фактор	Условия воздействия	Продолжительность выдержки	Прочность при отслаивании, $S_{отсл.}$, кН/м, при температуре, °С	
				20	60
Резина СИЛ-35 + оргстекло СО-120	В исходном состоянии			3,2	3,6
	Термовлажностное старение	Температура 60 °С + влажность 100%	30 сут	3,3	3,5
			90 сут	3,0	3,0
	Термо-старение	Температура 60 °С	100 ч	1,2	1,1
			300 ч	0,84	0,5
			500 ч	0,84	1,01
	Циклический перепад температур	Температуры от - 60 °С до + 70 °С	5 циклов	3,2	1,5
			10 циклов	2,9	3,1
			15 циклов	3,3	1,8
	Камера тропиков	Температура 50 °С + влажность 98%	30 сут	1,27	1,15
			90 сут	1,8	2,2
	Микологическая среда	Температура 50 °С + влажность 98%	30 сут	3,4	-
			30 сут	3,3	-

Грибостойкость клея ВКР-86 составляет 3–4 балла. Клей ВКР-86 может применяться в контакте с алюминиевыми анодированными сплавами, конструкционными сталями с покрытием, нержавеющей сталью и титановыми сплавами.

Клей не оказывает отрицательного влияния на «серебростойкость» стекла и может применяться для приклеивания к стеклу специального профиля. Клеевые соединения после испытаний характеризуются разрушением с частичным оголением суровья, расслоением резины, по клеевому шву. Клеевая система, включающая клей ВКР-86 и адгезионный подслои марки П-42, применяется в конструкции остекления фонаря изделий ПАО «Корпорация «Иркут» и АО «Камов» для приклеивания кремнийорганической резины СИЛ-35 к поверхности органического стекла СО-120А.

В авиационной отрасли вопросы безопасности пассажиров и экипажа являются приоритетными. Известно, что все самолеты оснащены спасательными трапами, которые изготавливаются из тканепленочных материалов на полиуретановой основе, на поверхность которых наносят теплоотражающие покрытия. В настоящее время в авиации используют спасательные трапы импортного производства. С целью импортозамещения в ФГУП «ВИАМ» выполнен комплекс работ по разработке материалов, предназначенных для создания отечественных спасательных средств, в том числе клея для склеивания материалов трапа. Разработан клей холодного отверждения марки ВКР-96, который рекомендуется для склеивания между собой тканепленочных материалов спасательных авиационных трапов, например материала ВРТ-9 на основе ткани из СВМ с двухсторонним полиуретановым полимерным покрытием и теплоотражающим покрытием с лицевой стороны. Клей ВКР-96 полимеризуется при температуре (20 ± 5) °С в течение 24 ч и может эксплуатироваться в интервале температур от минус 60 до 100 °С.

Клей ВКР-96 в сравнении с импортным аналогом – клеем марки LA 5102 фирмы «Clifton Adhesive» (США) обладает более высоким уровнем клеевых соединений: прочность при расслоении для клея ВКР-96 при температуре 20 °С составляет 1,3 кН/м вместо 0,87 для клея LA 5102.

Выполнены работы по квалификационной оценке свойств клея ВКР-96, в результате которой установлено, что клеевые соединения, выполненные с использованием клея ВКР-86, устойчивы к длительному воздействию температуры 100 °С, воды, циклического воздействию переменных температур, камеры тропического климата, микологической среды (табл. 4).

Таблица 4

Влияние различных факторов на прочность клеевых соединений при расслоении, выполненных с использованием клея ВКР-96

Склеиваемые материалы	Воздействующий фактор	Условия воздействия	Продолжительность выдержки	Прочность при отслаивании, $S_{отсл.}$, кН/м, при температуре, °С	
				20	100
Тканепленочный материал с теплоотражающим покрытием марки ВРТ-9	В исходном состоянии			1,3	1,2
	Вода	Температура 20 °С	15 сут	1,3	-
			30 сут	1,4	-
			45 сут	1,4	-
	Термо-старение	Температура 100 °С	100 ч	-	0,95
			200 ч	-	0,90
	Циклическое воздействие переменных температур	Температуры от - 60 °С до + 100 °С	8 циклов	1,4	-
	Камера тропиков	Температура 50 °С + 98 %	30 сут	1,3	-
			60 сут	1,3	-
			90 сут	1,4	-
Микологическая среда	Температура 50 °С + 98%	90 сут	1,1	-	
	Температура 50 °С + 98% + микологическая среда	90 сут	1,1	-	

По горючести клей ВКР-96 классифицируется как самозатухающий (по АП-25, приложение F, часть I), грибостоек (0–1 балл), влагостоек (водопоглощение до равновесного состояния составляет 5% масс. за 10 суток).

Применение в отечественной промышленности отечественного тканепленочного материала и клея ВКР-96 для его склеивания позволит решить важную народно-хозяйственную задачу по созданию приоритетного изделия – отечественных спасательных средств с импортозамещением материалов иностранного производства.

Таким образом, создание ассортимента резинотехнических клеев авиационного назначения обеспечивает решение задач по надежному склеиванию резин различной химической природы между собой и с металлами в конструкции приоритетных изделий авиационной техники, обеспечивая ресурс и надежность работы клеевых соединений в процессе эксплуатации. Клеи резинотехнического назначения используются в конструкциях практически всех изделий авиационной техники для изготовления обрезиненных лопастей, кронштейнов, противовесов, арматуры мягких топливных баков, при изготовлении мембранного полотна. Клеи обеспечивают работоспособность клеевых соединений в среде топлив и масел.

УДК 678.01

Основные принципы создания рецептур эластомерных огнетеплозащитных материалов

Каблов В.Ф.¹, д.т.н.; Новопольцева О.М.¹, д.т.н.;

Кейбал Н.А.¹, д.т.н.; Кочетков В.Г.¹, к.т.н.

www.volpi.ru; vg.kochetkov@mail.ru

¹*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Волгоградский государственный технический университет»*

Аннотация:

Создание материалов, способных работать в условиях высокотемпературного потока, является актуальной задачей в ракетной, авиационной и морской промышленности. Для повышения эффективности работы таких материалов используют нано- и микродисперсные добавки и микроволокнистые наполнители.

Ключевые слова:

эластомеры, резины, наполнители, микросферы, микроволокно, огнетеплостойкость, элементоорганические модификаторы.

Изделия из эластомерных материалов применяются для конструкций специального назначения в ракетной, авиационной и морской технике. К ОТЗМ предъявляется широкий спектр требований, которые зачастую бывают: улучшение одного из параметров может приводить к ухудшению других свойств. И перед исследователями стоит комплексная многофакторная задача поиска оптимального соотношения, позволяющего создать максимально эффективный материал.

Одной из привлекательных основ для создания ОТЗМ являются каучуки обладающие большой эластичностью, низкой температуропроводностью, сравнительно низкой плотностью, стабильными теплозащитными свойствами, технологичностью нанесения. Однако существенным недостатком их является низкая эрозионная стойкость при больших скоростях газового потока. Повышение эффективности ТЗМ возможно, как при использовании новых полимерных связующих, наполнителей, структурирующих агентов и других целевых компонентов, так и при создании композитных ТЗМ на основе слоев различного функционального назначения, а также при создании микрокомпозиционных материалов, содержащих фазы с различными физико-химическими характеристиками. Гибким методом, позволяющим с наименьшими затратами регулировать свойства уже существующих ТЗМ является использование функционально-активных компонентов, модифицирующих добавок, которые позволяют активно влиять на процессы коксования, вспучивания, деструкции, структурирования и другие физико-химические превращения.

Наиболее эффективно тепловой и температурный перепад между горячей средой и конструкцией достигается за счет разрушающихся («жертвенных») материалов, в которых после поглощения тепла проходят многочисленные энергоемкие эндотермические физико-химические превращения (процесс абляции), прежде всего, благодаря использованию

многокомпонентных полимерных композиционных материалов – абляционных теплозащитных материалов (ТЗМ).

Одной из концепций, проводимых в данной работе, является убеждение необходимости создания эндотермических физико-химических эффектов (ФХЭ) по всему сечению образца - прохождение температурных фронтов должно сопровождаться «встречными» ФХЭ, начиная с температуры 373 К (допустимой температуры необогреваемой стенки). Структура ТЗМ в высокотемпературных слоях предопределяется ФХЭ в низкотемпературных.

На свойства эластомерных огнетеплозащитных материалов оказывает влияние достаточно много факторов, в том числе и рецептурные. Среди последних наибольший вклад вносят выбор вулканизирующей группы, наполнителей и применяемых модификаторов.

Вулканизация серными вулканизирующими группами не обеспечивает хорошей термостойкости. Лучшие результаты дает применение эффективных систем (систем с донорами серы), или системами с минимальным содержанием серы. Наполнители также оказывают заметное влияние на термическое старение. В большинстве случаев лучшие результаты получаются при использовании минеральных наполнителей (оксидов кремния, магния и алюминия).

Что касается противостарителей, то для высоких температур их применение не всегда целесообразно. Имеются сведения, что при высоких температурах малоактивные радикалы противостарителей, образующиеся при передаче цепи в процессах деструкции полимеров, могут инициировать цепные реакции деструкции. Поэтому поиск высокотемпературных стабилизаторов представляет собой актуальную задачу. Перспективным в этом плане является использование поликонденсационноспособных соединений (ПКСС) и поликонденсационноспособных мономеров ПКСМ для повышения термостабильности ТЗМ

Улучшение теплозащитных свойств материалов достигается в нашей работе введением специальных добавок и совершенствованием рецепта по соотношению компонентов. При этом роль вводимых добавок заключается в следующем:

1. Введение фосфорборсодержащих соединений приводит к ряду важных физико-химических превращений, прежде всего к интенсификации процесса коксообразования в материале. Это приводит не только к повышению выхода кокса, но и к образованию низкомолекулярных газов пиролиза, обладающих большей удельной теплоемкостью и повышающих, в связи с этим, эндотермический эффект вдува. Кроме того, в процессе термолиза фосфорборсодержащих соединений формируется термостойкие слои фосфатов и боратов. Все это ведет к образованию упрочненного кокса. Термолиз идет со значительным эндоэффектом в температурной зоне пиролиза полимерного связующего и выше, что приводит к синергетическому эндотермическому эффекту – одному из основных физико-химических превращений, определяющих эффективность теплозащиты. Необходимо также отметить ингибирующую роль фосфорборсодержащих соединений в процессе термодеструкции полимера, начиная со 125 °С вплоть до температуры пиролиза. Чрезвычайно важно, фосфорборсодержащие соединения образуют зародыши порообразования, на которых формируется мелкопористая структура кокса, обеспечивающая лучшие теплозащитные свойства. Важным эффектом при вводе фосфорборсодержащих соединений является увеличение вспучивания пенококса, что улучшает теплозащитные свойства ТЗМ.

2. Введение волокнистых наполнителей способствует повышению эрозионной стойкости ТЗМ в высокоскоростных газовых потоках. В тоже время введение асбеста значительно ухудшает технологические свойства резиноподобных ТЗМ. Кроме того, асбест обладает существенной структурной неоднородностью, что приводит и неоднородности

микроструктуры ТЗМ. Более перспективным является введение углеродных микроволокон. Углеродные микроволокна имеют высокую термостойкость, лучше распределяются в каучуке, имеют меньшую плотность.

3. Введение фенольных смол позволяет увеличить выход и прочность кокса при пиролизе ТЗМ. В то же время введение больших дозировок фенольных смол ухудшает технологические и физико-механические свойства ТЗМ. Наиболее эффективно сочетание в рецепте фенольных смол и фосфор-борсодержащих соединений. При таком сочетании обеспечивается синергический эффект при коксообразовании, что позволяет уменьшить содержание фенольных смол в составе ТЗМ и улучшить технологические и механические свойства ТЗМ.

4. Существенное значение для формирования механических, теплофизических и теплозащитных свойств ТЗМ имеет тип наполнителя. В работе проведены сравнительные испытания различных типов наполнителей при высокотемпературном нагреве. Наилучшие характеристики и обеспечивают наполнители на основе высокодисперсного оксида кремния (для температур не выше 3200 °С).

Введение модифицирующих добавок (фосфор-борсодержащих соединений, ПКСМ, кремнийорганических соединений) позволяет снизить содержание наполнителя и, как следствие, уменьшить плотность композиции в целом. Перспективным является применение таких функционально-активных наполнителей как вспучивающийся графит, перлит и карбид кремния. Так вспучивающийся графит и перлит обеспечивают высокое вспучивание материала при нагреве, а карбид кремния приводит к образованию на поверхности кокса температуростойкого слоя из чешуек карбида кремния, повышающего термоустойчивость материала. В то же время применение указанных наполнителей требует дальнейших исследований – так вспучивающийся графит образует весьма непрочный кокс, разрушающийся даже в низкоскоростных газовых потоках, карбид

кремния необходимо применять в повышенных дозировках, что приводит к росту плотности ТЗМ.

5. Большое значение имеет сочетание компонентов при их оптимальных дозировках. Поэтому составы разрабатываемых ТЗМ проходили эволюционное планирование для поиска оптимального соотношения компонентов.

6. Особое значение имеют физико-химические процессы в коксовом и минерализованном слое.

Процессы, происходящие в коксовом и минерализованном слоях, важны для формирования теплозащитных свойств. Именно на эти слои приходится высокотемпературное воздействие.

В коксовом слое, в результате пиролиза каучука и других органических компонентов, формируется пористый углерод-минеральный кокс, состоящий из углерода, оксида кремния, оксида цинка. В случае введения фосфорборсодержащих модификаторов (ФБМ), в коксовом слое образуются неорганические соединения фосфора и бора (фосфиты, оксиды бора и т.д.) которые интенсифицируют процесс коксования. Следует отметить, что от введения ФБМ существенно зависит и структура кокса – ФБМ способствует образованию микропористого кокса с меньшей теплопроводностью при высоких температурах. Это связано с уменьшением лучистого переноса тепла в мелких порах.

Одним из направлений создания эффективных эластомерных ОТЗМ, характеризующихся пониженной плотностью является применение микросфер, в том числе с модифицированной поверхностью, обеспечивающей адресную доставку веществ, регулирующих процессы коксообразования.

Введение алюмосиликатных микросфер уменьшает скорость прогрева образца при высокотемпературных испытаниях. При этом образуется равномерная коксовая структура с меньшим диаметром пор. Повышение

огнетеплостойкости полимерных материалов с микросферами можно объяснить тем, что оболочки микросфер затрудняют непосредственный контакт полимерной матрицы с воздухом.

Диаметры микросфер находятся в диапазоне $20\div 100$ мкм, что соразмерно с длиной волны теплового инфракрасного излучения, что обеспечивает его максимальное поглощение микросферами. Толщина стенок микросфер $1\div 10$ мкм обеспечивает необходимую прочность материала, минимизируя повреждения микросфер при изготовлении резиновой смеси и вулканизации.

Для снижения теплопроводности конструкционно-теплоизоляционных материалов следует уменьшать размер пор, использовать материалы с каркасом пониженной теплопроводности (матрица), обеспечивать равномерное распределение пор несферической формы с учетом направления поступающей теплоты. Необходимый эффект можно получить даже при малом количестве микросфер в составе ТЗП.

Эффективность исследуемых добавок подтверждается методами ДТА и ТГ анализов: при введении МСФ происходит увеличение коксового остатка на 16%, увеличение площади эндотермического пика на 21,3%.

Для создания эрозионно-стойких ОТЗМ, работающих в условиях высокоскоростного теплового потока, применяются нано- и микроволокнистые материалы. Одним из перспективных материалов, характеризующихся высокой термостойкостью, являются углеродные микроволкна. Нами проводятся работы по аппретированию поверхности углеродных и алюмосиликатных микроволокон модификаторами, улучшающими распределение волокна в объема эластомерной матрицы и с другой стороны позволяющими повысить огнетеплозащитные характеристики материала.

Выводы

Таким образом, при воздействии на материал высокотемпературного потока происходят различные физико-химические превращения по всему температурному фронту. При этом структура материалов на различных уровнях (надмолекулярные структуры, структура в наполненных системах, наличие нескольких полимерных фаз, границ раздела полимер – наполнитель, полимер – волокно, полимер – полимер) во многом предопределяет кинетику старения, термического разложения и горения. Оптимальным в частности, является создание непрерывной фазы устойчивого к старению полимера в дисперсионной среде другого, создание барьерных слоев наполнителей и защитных поверхностных слоев и покрытий, выдерживающих статические и динамические нагрузки.

В экстремальных условиях эксплуатации – при температурах вблизи и выше температуры работоспособности материала функционально-активные наполнители могут играть стабилизирующую роль при температурном разрушении материала.

УДК 691.58:620.197.6

**Основные направления в области разработки и применения
ингибирующих профилактических материалов для защиты
от коррозионных повреждений**

Брык Я.А.¹; Смирнов Д.Н.¹; Авдюшкина Л.И.¹

Аннотация:

В работе показана возможность применения тонкопленочного покрытия на основе тиоколового олигомера для дополнительной защиты от коррозии особенно подверженных ей элементов конструкции самолета.

Ключевые слова:

ингибиторы коррозии, профилактические составы, коррозия, герметики, полисульфидный олигомер.

Введение

Коррозия — процесс и результат физико-химического взаимодействия материала со средой. Коррозия приводит к изменению свойств как самого металла (в основном к ухудшению свойств конструкционного материала), так и среды или технической системы, частью которой этот материал является. Такое определение соответствует международному стандарту ISO 8044. По этой же номенклатуре коррозионным эффектом называют изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией. При этом коррозионным повреждением называют коррозионный эффект, не совместимый с назначением металла, среды или технической системы, частью которой он является. Как следует из определения термина «коррозия», корродировать, т. е. разрушаться под действием внешней среды, могут любые материалы: стекло, бетон, металл, пластмассы и т. д. Коррозия — неконтролируемый самопроизвольный процесс с негативным результатом, в то время как травление, очистка поверхности, получение солей растворением металла в кислотах или под действием тока имеют тот же механизм, что и коррозионный процесс, но коррозией не называются [1]. Эффективность методов борьбы с коррозией напрямую зависит от правильного определения механизма коррозионного разрушения, влияния внешних и внутренних факторов на скорость коррозионного процесса, а также выбора адекватного способа защиты металла или сплава от коррозии в конкретных условиях эксплуатации [2].

В современном авиастроении при изготовлении элементов конструкций самолетов и вертолетов используется широкая номенклатура алюминиевых, магниевых, титановых сплавов, конструкционных высокопрочных нержавеющей сталей, а также большого количества неметаллических материалов [3–5]. Для защиты от коррозии металлических материалов применяются различные системы лакокрасочных, неметаллических неорганических и других покрытий. Однако, несмотря на

все принимаемые меры, по-прежнему обнаруживаются коррозионные поражения.

Основными причинами появления коррозии является следующее:

1. В настоящее время в эксплуатации находятся самолеты и вертолеты, которые проектировались в 60-х годах. Как показал опыт эксплуатации в жестких климатических условиях, включая районы с морским и тропическим климатом, противокоррозионная защита этих изделий оказалась недостаточно эффективной.

2. Резко возросла за последние годы загрязненность атмосферы продуктами промышленного производства. В результате этого на некоторых территориях возможно выпадение дождей, рН которых достигает значения 4-4,5.

3. Конструктивные, производственные, ремонтные и эксплуатационные недоработки, которые продолжают выявляться в процессе эксплуатации изделий.

Как показывает опыт обследования изделий при профилактических осмотрах в эксплуатации и при ремонте, характерными зонами наиболее интенсивного развития коррозионных поражений планера являются:

- Подпольная часть фюзеляжа, где скапливаются конденсационная влага и жидкости из санузлов и буфетов;
- Надпольная часть фюзеляжа в местах установки санузлов и буфетов;
- Места контакта деталей из разнородных материалов;
- Ниши установки аккумуляторных батарей;
- Наружная поверхность обшивки планера и стальной крепеж, находящийся под воздействием атмосферных факторов.

Зарубежные авиационные фирмы для повышения коррозионной стойкости техники стали применять специальные профилактические ингибированные пленкообразующие составы [6-8]. Опыт использования этих составов на самолетах показал большую надежность и эффективность

защиты узлов и деталей при эксплуатации в жестких климатических условиях, в том числе морском климате [9–12].

В настоящее время на отечественных самолетах разрешены два состава – это отечественный состав ПИНС-АТ ТУ 38401-58-215-98 (пленкообразующий ингибированный нефтяной состав) и французский состав Socoras 65Н.

Состав ПИНС-АТ предназначается для замены прежних составов аналогичного назначения группы МЛ-1. Разработчик данного состава, как и всех ПИНС серии НГ - лаборатория №112 ВНИИ НП.

ПИНС-АТ (циркулярное письмо Росавиации №03.9-124 от 26.05.10) предназначен для длительной антикоррозионной защиты скрытых сечений кузовов автомобилей и других металлических поверхностей, например запчастей, инструментов, промышленного оборудования, сельскохозяйственных машин и т.п., изготовленных из стали, алюминия, магния и их сплавов. Пленка ПИНС-АТ не оказывает отрицательного влияния на лакокрасочные и другие неметаллические конструкционные материалы. Прозрачность и низкие значения пылеудерживания позволяют контролировать состояние защищенных поверхностей без расконсервации. Специально подобранные компоненты ПИНС-АТ обеспечивают эффективное вытеснение воды и агрессивного электролита с поверхности металла, высокую пропитывающую способность продуктов коррозии, и, как следствие, прекращение коррозионного процесса.

Состав ПИНС-АТ наносится при температуре от 10 до 30 °С воздушным и безвоздушным распылением, окунанием, кистью. Расход – 100–150 г/м².

Физико-химические показатели ПИНС-АТ:

Интервал применения, °С: от плюс 70 до минус 40;

Внешний вид: однородная жидкость коричневого цвета;

Вязкость условная по ВЗ-246 (сопло 4мм), с: 38–50;

Температура каплепадения активного вещества, °С: 70;

Вид пленки: сухая, равномерная, темно-коричневая, без посторонних включений;

Растворители: ксилол/уайт-спирит 1:1;

Содержание активного вещества, %, не менее: 40.

Среди зарубежных составов необходимо отметить SOCOPAC 65H. SOCOPAC 65H препятствует коррозии путем вытеснения воды и обеспечивает длительную защиту самолета от коррозии. Пленка состава представляет собой гомогенное покрытие без прогонов и подходит для использования с широким спектром окрашенных и неокрашенных металлов. SOCOPAC 65H очень эффективен в снижении затрат на техническое обслуживание, связанных с коррозией. Такое сочетание свойств помогает увеличить срок службы и надежность материалов, сохранить внешний вид и качество новых материалов. Следующие примеры иллюстрируют особые свойства SOCOPAC 65H. Новая концепция 2 в 1: очень высокие показатели вытеснения воды с сохранением водоотталкивающих свойств при эксплуатации и длительная защита от коррозии. Двойная функция сокращает количество необходимых применений – замена отдельных продуктов для вытеснения воды и долгосрочной защиты от коррозии. Состав можно использовать для широкого спектра окрашенных или неокрашенных металлов (стали, алюминия и сплавов, меди, титана, кадмия, магния и т. д.). Сухая поверхность пленки делает возможной обработку деталей. SOCOPAC 65H обладает повышенной безопасностью при использовании благодаря высокой температуре вспышки, просто наносится при отсутствии тумана во время распыления с использованием распылительного оборудования низкого давления. SOCOPAC 65H обеспечивает тщательную защиту материалов, запасных частей или узлов в самых неблагоприятных климатических условиях и образует очень эффективный барьер против всех агентов, ответственных за коррозию (вода, кислород, кислоты, щелочи и соли от

промышленных выбросов, кислоты дождь, тропическая атмосфера и т. д.). В аэрокосмической отрасли его можно использовать, когда риск коррозии от воздействия моря или агрессивного воздуха требует эффективной и управляемой защиты: для шасси, закрытых отсеков, под полом кабины и туалета, погрузочных отсеков, трубопроводов, кабелей, направляющих для контейнеров и так далее.

Материалы и методы

Объектом исследования является ингибирующий состав ВИПС-1 с повышенными защитными и фунгицидными свойствами по сравнению с пленкообразующим составом ПИНС-АТ, предназначенный для защиты элементов конструкций подпольного пространства самолета. Требования к составу предъявлялись следующие: толщина защитного слоя не более 60 мкм; масло- и топливостойкость; коррозионная стойкость образцов алюминиевого сплава Д16Т с нанесенным составом не менее 420 часов в КСТ (камера солевого тумана) без коррозионных поражений; грибостойкость не более балла 2.

Состав ВИПС-1 представляет собой раствор полисульфидного олигомера с различными добавками в циклогексаноне, сшиваемый бихроматом натрия.

Свойства состава определяли по следующим методикам: адгезия по ГОСТ 15140-78, коррозионная стойкость в КСТ по СТП 1-595-7-358-2001, коррозионная стойкость во влажной атмосфере по ГОСТ 9.054, грибостойкость по ГОСТ 9.049 метод 1 [13-14].

Результаты

В ФГУП «ВИАМ» разработана рецептура ингибирующего ремонтпригодного пленкообразующего состава ВИПС-1 для защиты элементов конструкций подпольного пространства с толщиной пленки не более 60 мкм, обладающий повышенными в 2,5 раза защитными свойствами по сравнению с пленкообразующим составом ПИНС-АТ. На выбранный состав, содержащий органические смолы, органический растворитель,

неорганический ингибитор коррозии, дополнительно содержащий полисульфидный олигомер, неорганический наполнитель и антисептическую добавку оформлен патент RU 2 638 861 «Ингибирующий состав».

Состав обладает следующими свойствами: вязкость составляет $22,6 \div 25,0$ с, время высыхания – $55 \div 65$ мин, адгезия – $1 \div 2$ балл, толщина защитной пленки состава ВИПС-1, нанесенного на пластины алюминиевого сплава Д16Т, составляет от 20,3 до 21,8 мкм.

Проведены исследования масло- топливостойкости состава и стойкости к воздействию повышенных температур (после облива топливом ТС-1 и маслом МС-8П, воздействия высоких температур плюс $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов, плюс $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 200 часов и плюс $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 600 часов, термоциклирования – от минус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 циклов) установлено, что состав ВИПС-1 сохраняет адгезионные свойства на уровне исходных значений.

Оценка защитных свойств ингибирующего состава ВИПС-1 после выдержки в КСТ и камере влажности показала, что при толщине пленки от 26,8 до 30,9 мкм, состав ВИПС-1 обеспечивает отсутствие коррозионных поражений алюминиевого сплава Д16Т в течение не менее 5000 часов в КСТ и камере влажности.

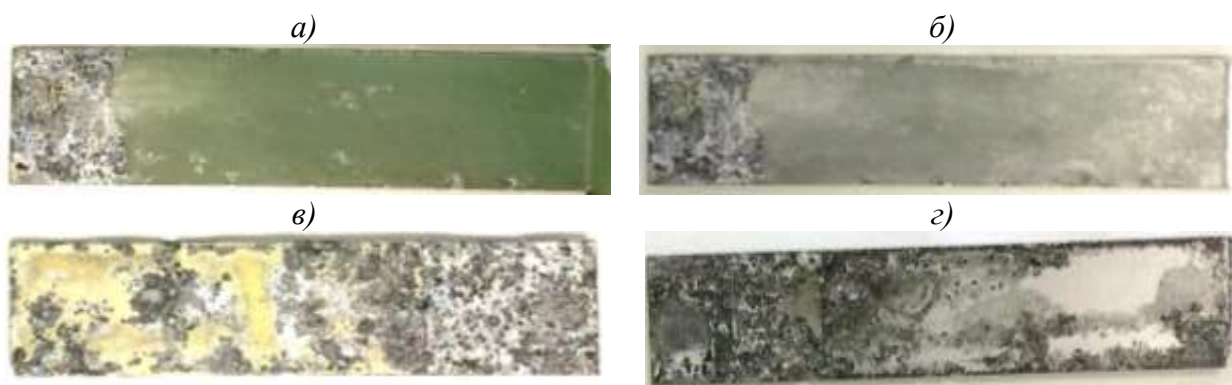


Рис. 1 – Защитные свойства ингибирующего состава ВИПС-1 в сравнении с составом ПИНС-АТ после экспозиции в КСТ в течение 5000 часов:
а – образец алюминиевого сплава Д16Т с нанесенным составом ВИПС-1;
б – образец алюминиевого сплава Д16Т с удаленным составом ВИПС-1;
в – образец алюминиевого сплава Д16Т с нанесенным серийным составом ПИНС-АТ;
г – образец алюминиевого сплава Д16Т с удаленным серийным составом ПИНС-АТ

Оценка ремонтпригодности рецептур ингибирующего состава показала, что состав (смывка) РС-204 обеспечивает качественное удаление ингибирующего состава ВИПС-1 в течение не более 10 мин и не оказывает коррозионного воздействия на алюминиевый сплав Д16Т.



Рис. 2 – Результат нанесения смывки РС-204 на ингибирующий состав:
а – образец из сплава Д16Т с нанесенным ингибирующим составом сразу после извлечения из емкости со смывкой;
б – образец из сплава Д16Т после удаления отслоившегося ингибирующего состава смывкой РС-204

Проведено исследование оптимального способа защиты ингибирующего состава от воздействия микробиологических факторов среды (грибов и бактерий). Установлено, что оптимальным способом защиты ингибирующего состава является введение в рецептуру состава антисептической добавки – Биопаг, которая обеспечивает высокий уровень защиты от воздействия микробиологической среды, аэробных и анаэробных бактерий, 0–1 балл.



Рис. 3 – Образцы ингибирующих составов после определения грибостойкости по методу 3 ГОСТ 9.049:
а – образец алюминиевого сплава Д16Т с нанесенным составом ВИПС-1;
б – образец алюминиевого сплава Д16Т с составом ПИНС-АТ

В результате исследований получены результаты, которые сведены в таблицу 1.

Сравнительные характеристики состава ВИПС-1 с отечественным и импортным аналогом

Технические характеристики	ВИПС-1	Ингибирующие составы аналоги	
		ПИНС-АТ (Россия)	Сосорас-65Н (Франция)
Толщина защитного слоя, мкм	21,1 20,3÷21,8	62,0 59,1÷67,1	25
Грибостойкость, балл	0	3	-
Стойкость к воздействию аэробных и анаэробных бактерий	0-1	не стоек	-
Коррозионная стойкость в КСТ, ч	Более 5000	Менее 1500	2000
Масло- и топливостойкость	стойк	не стоек	-
Интервал рабочих температур, °С	-60 ÷ +150	-40 ÷ +70	-55 ÷ +100

Обсуждения и заключения

Разработанный состав обеспечивает защиту алюминиевого сплава Д16Т в условиях воздействия морского климата не менее 5000 часов при толщине пленки около 31 мкм. Состав ВИПС-1 легко удаляется с поверхности сплава с помощью подобранного состава (смывки) и обладает высокой масло- бензостойкостью, а так же стойкостью к воздействию температур. Пленка из состава ВИПС-1 не поддерживает рост грибов на своей поверхности в отличие от широко применяемого в России нефтяного состава типа ПИНС-АТ.

Литература

1. Россина Н.Г., Попов Н.А., Жилиякова М.А., Корелин А.В. Коррозия и защита металлов (Ч.1) // Учебно-методическое пособие. 2019. С. 3–4.
2. Котелевец Н.А., Аврамова О.П., Антонова М.В., Божевалов Д.Г., Соколов Ю.С. Обобщение результатов использования средств защиты от коррозии с целью усовершенствования технологии их применения на

воздушных судах гражданской авиации //Научный вестник ГосНИИ ГА. 2011. №1. С. 57–61.

3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–14.

4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.

5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.

6. Каблов Е.Н. Материалы для «Буран» - инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. Спецвыпуск S2. С. 3–9.

7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах (Ч.2) // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16

8. 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: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. №1. ст. 05 [URL: http://www.viam-works.ru](http://www.viam-works.ru) (дата обращения 25.11.2018).

9. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. №6. Т.82.

10. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огнетеплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.

11. Думанский А.М., Неповинных В.И., Русин М.Ю., Терехин А.В. оценка предельного состояния герметиков в конструкциях летательных аппаратов // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №2. С. 31–38.
12. Зайцева Е.И., Чурсова Л.В. Исследование микробиологической стойкости полисульфидного герметика с новыми антисептическими добавками //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №1. С. 16–20.
13. Зайцева Е.И., Донской А.А. Герметики на основе полисульфидных эластомеров //Клеи, Герметики. Технологии. 2008. №6–7. С. 15–25.
14. Зайцева Е.И., Донской А.А.. Новые полисульфидные герметики для авиационной промышленности //Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №3 С. 18–23.
15. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы герметики: Справочник СПб.: НПО «Профиссионал». 2008. С. 503–567.

УДК 691.587

Особенности применения низкомолекулярных кремнийорганических каучуков в герметизирующих композициях

Герасимов Д.М.¹; Илюхина М.А.¹; Глазов П.А.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

Приведен обзор развития эластомерных материалов на основе кремнийорганических и фторсилоксановых каучуков. Рассмотрены особенности применения низкомолекулярных силоксановых каучуков при изготовлении герметизирующих материалов. Проведен сравнительный анализ герметиков типа ВИКСИНТ, компаундов и герметиков типа ВГФ.

Ключевые слова:

полимеры, герметики, кремнийорганические композиции, фторсилоксаны, полимерная композиция.

Введение

Эластомерные материалы – особый класс уникальных полимерных материалов, способных легко деформироваться под действием небольших нагрузок и восстанавливать свою форму после весьма значительных деформаций. К эластомерным материалам относятся такие материалы как резина, латексы, герметики, термоэластопласты, резиновые клеи [1].

Герметики – специфическая группа материалов, сочетающая отдельные свойства резин и клеев: жидкие резины, способные отверждаться при комнатной температуре. Герметиками были названы такие материалы, которые применяются для обеспечения непроницаемости металлических конструкций, а позднее и конструкций из полимерных композиционных материалов, но (в отличие от других средств герметизации) используются не в виде готовых деталей или изделий, а благодаря жидкотекучей консистенции распределяются путем технологических операций в зонах швов, обеспечивая их герметичность в условиях перепада давлений, переменных температур и нагрузок, после вулканизации переходя в резиноподобное состояние (чаще всего без нагрева) [2].

Наибольшее применение для герметизации нашли вулканизирующиеся материалы на основе каучуков, т.к. они в большей степени отвечают требуемым эксплуатационным свойствам: физико-механическим, адгезионным, коррозионным, температурному диапазону работоспособности.

1. Экспериментальная часть

1.1 Герметизирующие материалы типа ВИКСИНТ

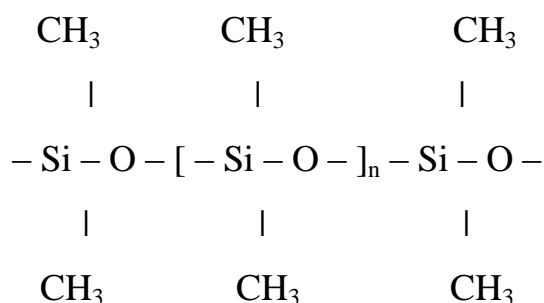
Кремнийорганические каучуки и эластичные материалы, получаемые на их основе, благодаря уникальным свойствам – термо-, морозостойкости, радиационной и атмосферной стабильности, физиологической инертности, высоким диэлектрическим показателям, нашли широкое применение в авиа- и машиностроении, в строительстве и электронике и других областях

техники. Возможные области их применения не исчерпаны до настоящего времени [3].

Первые отечественные герметизирующие материалы на основе жидких полидиметилсилоксановых каучуков были разработаны в 1958 г. Материалы получили фирменное наименование ВИКСИНТ (Виамовская Композиция Силиконовая Не требующая Термоотверждения) и были широко внедрены в авиастроение.[4]

Для получения эластомеров в ВИАМ был разработан способ вулканизации силоксановых каучуков без нагрева, путем их каталитической поликонденсации с полифункциональными силанами в присутствии катализаторов на основе солей олова и титана без использования высоких температур (способ «холодной вулканизации» силоксанов).

Низкомолекулярные полидиметилсилоксановые каучуки линейного строения



обладают следующими свойствами:

- за счет сниженного дипольного момента между связью – С – Н в органической группе противостоят действию высоких температур;
- имеют вязкотекучую консистенцию (вязкость в зависимости от марки колеблется в интервале от 90 до 1080 сек);
- оптически прозрачны как в исходном состоянии, так и после вулканизации [5].

На основе полидиметилсилоксановых каучуков холодной вулканизации были разработаны первые кремнийорганические герметики ВИКСИНТ У-1-18 и ВИКСИНТ У-2-28, успешно и широко применяемые до

настоящего времени. Герметики ВИКСИНТ У-1-18 и ВИКСИНТ У-2-28, также как и позже разработанные герметики ВИКСИНТ У-4-21, ВИКСИНТ У-4-21М и ВИАТ, предназначаются для поверхностной герметизации клепаных, сварных и других соединений конструкций и приборов, элементов остекления и изделий радиоэлектронной аппаратуры, работающих в среде воздуха при температурах от минус 60 до плюс 300 °С. Герметик ВИКСИНТ У-2-28 отличается деструктивной устойчивостью, т.е. способностью сохранять свойства при нагреве до плюс 250 °С без доступа воздуха и может применяться как для поверхностной, так и внутришовной герметизации.

Для облегчения работы был разработан однокомпонентный герметик ВГО-1, поставляемый в герметичных алюминиевых тубах. Герметик не требует развески и нагрева, готов к работе вне лабораторных условий. Герметик наносят на герметизируемую поверхность путем выдавливания из тубы и выравнивают шпателем.

Для работы в среде воздуха и в замкнутых объемах на основе полидиметилсилоксановых каучуков был разработан герметик ВИКСИНТ У-10-80. Герметик ВИКСИНТ У-10-80 предназначен для герметизации клепаных и болтовых соединений конструкций, а также в качестве выравнивающего слоя в составе термостойких покрытий. Герметик работает во всеклиматических условиях в интервале температур от минус 60 до плюс 300 °С на воздухе и от минус 60 до плюс 400 °С без доступа воздуха.

Одним из уникальных кремнийорганических материалов на основе полидиметилсилоксановых каучуков является герметик ВИКСИНТ У-20-99 и его модификация герметик серо-голубого цвета (схожего с окраской изделий) ВИКСИНТ У-20-92. Этот герметик разрабатывался как материал ремонтного назначения в связи с возникшей острой необходимостью ремонта авиационной техники, использовавшей кремнийорганические герметики типа ВИКСИНТ, в том числе и утратившие промышленное производство. Особое внимание было уделено таким потребительским качествам, как

экологическая безопасность, высокая технологичность, ускоренный режим вулканизации и экономическая доступность всех необходимых компонентов для производства материала [6].

Таблица 1

Основные характеристики герметиков типа ВИКСИНТ

Наименование показателя	Марка герметика							
	У-1-18	У-2-28	У-4-21	ВГО-1	У-10-80	ВИА Т	У-20-99	У-20-92
Жизнеспособность, ч	0,5-6,0	3,0-8,0	0,5-6,0	≥ 0,17	2,0-8,0	0,5-5,0	0,5-2,0	0,5-2,0
Условная прочность при разрыве, МПа	≥ 2,1	≥ 1,9	≥ 1,5	≥ 2,0	≥ 1,8	≥ 0,14	≥ 1,5	≥ 2,0
Относительное удлинение при разрыве, %	≥ 160	≥ 220	≥ 100	250-600	≥ 160	≥ 150	≥ 140	≥ 160
Твердость, усл. ед.	50-60	35-50	42-55	≥ 28	≥ 35	≥ 25	≥ 30	≥ 30
Адгезионная прочность, кН/м	≥ 1,4	≥ 1,3	≥ 0,5	≥ 1,7	≥ 1,0	≥ 1,0	≥ 1,0	≥ 1,0
Деструкция, усл. ед.	-	≥ 18	-	-	≥ 18		-	-
Плотность, кг/м ³	2,2·10 ₃	2,2·10 ₃	1,35·10 ₃	1,9·10 ₃	1,97·10 ₃	1,4·10 ³	1,95·10 ₃	1,9·10 ₃

1.2 Кремнийорганические компаунды

Специально для герметизации изделий радиоэлектронной техники на основе полидиметилсилоксановых каучуков были разработаны эластичные кремнийорганические компаунды – ВИКСИНТ ПК-68, ВИКСИНТ ПКФ-68, ВИКСИНТ К-68 и К-18, ВИКСИНТ КТ-73, ВИКСИНТ КТМ, сочетающиеся с магнитомягкими материалами (ферриты, пермаллои) радиоэлектронной аппаратуры. Заливочные кремнийорганические компаунды типа ВИКСИНТ, отверждаемые в присутствии аминных катализаторов холодной вулканизации, работают в среде воздуха при температурах от минус 90 до плюс 300 С кратковременно.

По отзывам ведущих космических предприятий их использование в изделиях космического приборостроения благодаря высоким диэлектрическим свойствам в широком диапазоне температур, повышенной

термостойкости при эксплуатации в разряженных слоях атмосферы в сочетании с эластичностью, инертности к меди и магнитомягким материалам позволили решить ряд вопросов в создании радиоэлектронного оборудования, в том числе в системе изделия «Союз-Апполон» и в последующих изделиях типа «Союз-2».[7]

Компаунды имеют следующие отличительные особенности:

Компаунд ВИКСИНТ ПК-68 прозрачен, а компаунды ВИКСИНТ К-68 и К-18 в тонких слоях полупрозрачны, что позволяет проводить дефектацию и местный ремонт залитых изделий в процессе изготовления и эксплуатации, компаунды ВИКСИНТ КТ-73 и ВИКСИНТ КТМ отличаются повышенной теплопроводностью (от 0,5 до 0,8 Вт/м·град).

Таблица 2

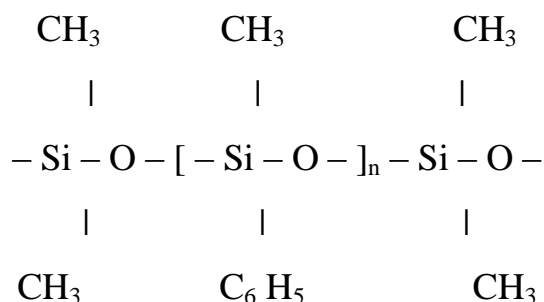
Основные характеристики компаундов типа ВИКСИНТ

Наименование показателя	Марка компаунда					
	К-18	К-68	ПК-68	ПКФ-68	КТ-73	КТМ
Жизнеспособность, ч	0,5-6,0	0,5-6,0	0,5-6,0	0,5-6,0	0,5-6,0	0,75-3,0
Условная прочность при разрыве, МПа	$\geq 1,67$	$\geq 1,67$	$\geq 0,25$	$\geq 0,19$	$\geq 0,7$	$\geq 1,0$
Относительное удлинение при разрыве, %	≥ 80	≥ 80	≥ 70	≥ 70	≥ 70	≥ 80
Твердость, усл. ед.	50-60	35-50		42-55	≥ 28	≥ 35
Адгезионная прочность, кН/м	-	$\geq 0,69$	$\geq 0,29$	$\geq 0,19$	$\geq 0,49$	$\geq 1,0$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 гц	$\leq 0,020$	$\leq 0,020$	$\leq 0,0025$	$\leq 0,0025$	$\leq 0,0025$	$\leq 0,007$
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 гц	$\geq 3,0$	$\geq 4,0$	$\geq 3,0$	$\geq 3,2$	$\geq 3,2$	$\geq 3,8$

1.3 Кремнийорганические герметизирующие материалы специального назначения и повышенной морозостойкостью

Позднее, при расширении областей применения герметизирующих материалов, на основе каучуков, с содержанием фенильных групп от 6 до 10%, были разработаны герметики отличающиеся повышенной морозостойкостью.

Низкомолекулярные полидиметилметилфенилсилоксановые каучуки линейного строения имеют формулу:



При низких температурах фенильная группа препятствует увеличению когезионных сил и улучшает подвижность цепи у полимеров, обеспечивая сдвиг каучукоподобной эластичности в сторону низких температур.[8]

Сравнение термостойкости полидиметилсилоксановых и полидиметилметилфенилсилоксановых каучуков показало, что связь $-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ более устойчива, чем связь $-\text{Si}-\text{CH}_3$, поэтому с точки зрения термостойкости введение фенильных групп выгодно [9].

Особое значение для космической техники имеют разработанные на основе полидиметилметилфенилсилоксановых каучуков герметизирующие материалы с морозостойкостью до минус 110 °С. Это герметики УФ-7-21 и его модификации УФ-7-21Б, УФ-7-21М, К-97 и компаунд ВИКСИНТ ПКФ-68, которые были использованы в различных системах космического корабля «Буран». Компаунд ВИКСИНТ ПКФ-68, герметик ВИКСИНТ УФ-7-21М и в настоящее время используются для герметизации тензочувствительных элементов, длительное время эксплуатирующихся при отрицательных температурах, в том числе в системе солнечных батарей действующей в настоящее время в космической технике.

Для герметизации, вибро- и электрозащиты элементов приборной техники, радиоэлектронной аппаратуры, приборов и штепсельных разъемов, швов, зазоров, работающих в диапазоне температур от минус 110 до плюс 300 °С, на основе полидиметилметилфенилсилоксановых каучуков был разработан материал с пониженной плотностью – пеногерметик ВПГ-300М.

Пенoгерметик ВПГ-300М, отличающийся от монолитных герметиков мелкопористой структурой и пониженной плотностью, является наиболее востребованным кремнийорганическим материалом из серии поставляемых ФГУП «ВИАМ» предприятиям отрасли. Надежная герметизация изделий, работающих в условиях резких перепадов температур, вибраций, повышенной влажности и др. факторов окружающей среды, достаточно высокие прочность и эластичность, стабильность адгезии к контактирующим материалам, отличают данный материал от ранее разработанных пенoгерметиков [10].

При создании материалов с повышенной теплостойкостью для использования в системах космического корабля «Буран», были синтезированы сополимеры с высоким содержанием метилфенилсилоксановых звеньев – 50 и 95-100 %. На основе этих каучуков были разработаны герметики УФ-11-21, УФ-12ВТ, УФ-8ВТ, УФ-8ВП, работающие в среде воздуха и в безвоздушной среде в интервале температур от минус 60 до 400 °С.

Таблица 3

Основные характеристики герметиков типа ВИКСИНТ с повышенными эксплуатационными характеристиками

Наименование показателя	Марка герметика			
	УФ-7-21	УФ-11-21	УФ-12 ВТ	К-97
Жизнеспособность, ч	0,5-10,0	0,5-6,0	1,0-5,0	0,5-6,0
Условная прочность при разрыве, МПа	≥ 1,7	≥ 1,0	≥ 1,6	≥ 1,0
Относительное удлинение при разрыве, %	≥ 80	≥ 100	≥ 100	≥ 120
Твердость, усл. ед.	40-60	30-55	40-65	30-50
Адгезионная прочность, кН/м	≥ 0,4	≥ 0,5	≥ 1,0	≥ 0,7
Деструкция после 350 °С/3ч	-	-	≥ 20	-
Рабочие температуры	-110 ÷ +300 °С	-60 ÷ +350 °С	-60 ÷ +400 °С	-70 ÷ +250 °С

1.4 Фторсилоксановые герметики типа ВГФ

К герметикам авиационного назначения, помимо общих требований, которым должны удовлетворять герметики (эластичность, адгезия, коррозионная инертность, водо-, атмосферо-, тепло- и морозостойкость, простота применения и др.), предъявляют дополнительные требования по стойкости материала к одновременному воздействию нефтяных топлив и высоких (до 250 °С) температур.

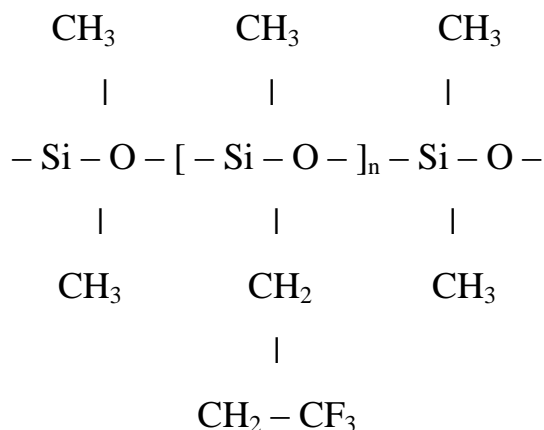
Из существующих в настоящее время эластичных полимеров лишь фторсодержащие эластомеры – фторсилоксаны и фторорганические каучуки могут служить основой для создания материалов, отвечающих столь жестким требованиям [11].

Герметики на основе фторсилоксановых каучуков не содержат растворитель, при вулканизации практически не дают усадки, в вулканизованном виде – мягки и эластичны. У герметизирующих материалов на основе фторсилоксановых каучуков стойкость к воздействию топлива сочетается с повышенной теплостойкостью в пределах 200–250 °С.

Фторсилоксановые герметики, устойчивые к вибрации, работоспособные в широком интервале температур при воздействии агрессивных сред, могут применяться в различных областях, например, в качестве топливо- и маслостойких прокладок в моторах и насосах. Фторсилоксановые композиции используют и в лазерной технике; в частности, их наносят на оптическое волокно и вулканизируют УФ-излучением.

Основным достоинством материалов на основе фторсодержащих полимеров является их стойкость к нефтяным топливам и другим неполярным жидкостям.

В таких условиях работоспособны материалы на основе сополимеров с высоким содержанием метилтрифторпропилсилоксановых звеньев – 50 и 95–100% [12].



Фторсодержащая группа благодаря своей полярности придает каучуку стойкость к действию алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителей, что позволяет получать олигомеры с оптимальными технологическими свойствами, высокими теплостойкостью и стойкостью к большинству авиационных топлив, масел и растворителей.

Материалы получили фирменное наименование ВГФ (Виамовские Герметики Фторсилоксановые). Первыми представителями фторсилоксановых герметиков являются материалы ВГФ-1 и ВГФ-2. Эти герметики не содержат растворителя, в отличие от других фторорганических материалов, при вулканизации практически не дают усадки, а в вулканизованном виде мягки и эластичны. Они предназначены для герметизации металлических соединений, работающих в среде Т-5, Т-6 и нафтил в диапазоне температур от -60 до +250 °С (ВГФ-1 – для поверхностной герметизации, ВГФ-2 – для внутришовной).

Наличие в цепи полимера боковых полярных фторпропильных групп обеспечивает стойкость данных герметиков к воздействию углеводородных топлив, а концевые гидроксильные группы позволяют применить метод холодной вулканизации, широко используемый для создания кремнийорганических герметиков [13].

При развитии космической техники для герметизации кессон-баков изделий ММЗ им. А.И. Микояна и ММЗ им. А.Н. Туполева в 70 годах были разработаны фторсилоксановые герметики типа ВГФ: ВГФ-4-8, ВГФ-4-10,

ВГФ-7-10, обеспечивающие ресурс работы изделия. Герметики типа ВГФ, в отличие от масло-, бензостойких тиоколовых герметиков, имеют увеличенный диапазон рабочих температур и более высокие эксплуатационные характеристики, особенно в области диэлектрики и радиационностойкости.

В настоящее время предприятиями космического назначения наиболее широко используются герметики ВГФ-2 и ВГФ-4-8, применяющиеся как для поверхностной герметизации клепанных, болтовых и сварных соединений, так и для внутришовной герметизации металлических соединений и штепсельных разъемов, работающих в среде топлив при температурах до + 250 °С.

Герметик ВГФ-4-8, разрабатывался взамен ВГФ-2 и, обладая более высокими механическими свойствами, повышенной топливостойкостью и деструктивной устойчивостью, может использоваться и для поверхностной герметизации (герметик ВГФ-2 эксплуатируясь длительно в этих условиях охрупчивается). Основные свойства герметиков типа ВГФ приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные характеристики топливостойких фторсилоксановых герметиков типа ВГФ с повышенными эксплуатационными характеристиками

Показатели свойств	ВГФ-1	ВГФ - 2	ВГФ - 4 - 8	ВГФ-4-10	ВГФ-7-10
Назначение	Поверхностная герметизация	Внутришовная герметизация	Внутришовная герметизация	Поверхностная герметизация	Поверхностная герметизация
Цвет	Белый	Бледно-розовый	Белый	Белый	Голубой
Количество компонентов	2	2	3	3	3
Продолжительность вулканизации, ч	72	72	120	72	72
Жизнеспособность, ч, в пределах	0,5 ÷ 6,0	3,0 ÷ 10,0	2,0 ÷ 10,0	2,0 ÷ 8,0	1,0 ÷ 6,0
Условная прочность при разрыве, МПа	≥ 1,5	≥ 1,5	≥ 2,5	≥ 2,0	≥ 1,8
Относительное удлинение при разрыве, %	≥ 120	≥ 100	≥ 100	≥ 90	≥ 120
Температурный интервал эксплуатации (в среде топлив), °С	От - 60 до +250 °С	от - 60 до +250°С	от - 60 до +250°С	от - 60 до +250°С	от - 60 до +250°С

Заключение

Прогресс специальных отраслей техники и народного хозяйства в целом в значительной мере определяется степенью их химизации и качественным уровнем применяемых химических материалов. Материалы на основе полиорганосилоксанов в силу комплекса ценных специфических свойств, присущих данному классу полимеров, представляют собой существенный компонент обеспечения технического прогресса.

Пространственно-сшитые полиорганосилоксаны составляют основу большей части кремнийорганических материалов, производимых и потребляемых в мире.

Проведя анализ всего многообразия существующих в настоящее время кремнийорганических материалов, сделан вывод о том, что очень редко материал обладает идеальной комбинацией свойств. По критерию эксплуатационной надежности назначаются требуемые служебные свойства материала, которые часто взаимно противоречивы, что приводит к необходимости поступиться одной характеристикой ради другой.

Выбор материала должен учитывать деградацию свойств в процессе эксплуатации: заметное снижение механической прочности может происходить под воздействием повышенных температур, а ухудшение вязкости и пластичности – под воздействием низких температур и/или коррозионной среды (масло, топливо).

Поэтому целью современного развития в области кремнийорганических герметиков и компаундов направлены на совершенствование процесса изготовления материала, подбор оптимальных компонентов с точки зрения улучшения свойств и снижения себестоимости продукции.

Литература

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силиконовая связь. Под редакцией гл.-корр. Ан СССР М.Г. Воронкова. Изд. «Наука» Сибирское отделение, Новосибирск, 1976.
2. Андрианов К.А. Кремнийорганические полимерные соединения. М., ГЭИ, 1946.
3. Савенкова А.В., Тихонова И.В., Требукова Е.Д. Тепломорозостойкие герметики. В сб. «Авиационные материалы на рубеже XX-XXI вв.». Москва, ВИАМ, 1994, С. 432–439.
4. Клеящие материалы. Герметики: Справ./ А.П. Петрова, А.А. Донской, А.Е. Чалых, А.А. Щербина. С.-Пб.: НПО «Профессионал», 2008.- 589 с.
5. Никитин А.Н., Соловей В.В. Топливостойкие герметики. В сб. «Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков» Москва, ВИАМ, 1994, С. 374–378.
6. Северный В.В., Минасьян Р.М., Макаренко И.А., Бирюзова Н.М. Высокомолекулярные соединения. Серия А, т.18, 1976, С. 1276–1281
7. Минаков В.Т., Савенкова А.В., Донской А.А. Кремнийорганические герметики. Российские полимерные новости, v.8, №4, 2003, С. 37–41.
8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов М.: Изд.-во Московского гос. открытого ун-та. 2000. С. 64–72.
9. Хайруллин И.К., Поманская М.П., Серебренникова Н.Д., Бабурина В.А., Калмыкова В.Я. Новые отечественные одноупаковочные герметики для монтажа основных блоков со стеклопакетами // Журн. «Клеи. Герметики. Технологии». 2006. № 6. С. 34–38.
10. Заглядова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А. и др. Каучуко-битумные герметизирующие мастики. Журн. «Клеи. Герметики. Технологии». 2005. №10. С. 24–26.

11. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Синеекое А.Л.. Термостойкие анаэробные герметики и клеи // Журн. «Клеи. Герметики. Технологии». 2006. № 6. С. 37–41.

12. Межиковский С.М. Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров.- М.: Наука, 2008.- 269 с.

13. Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю. Современные подходы к получению отверждающихся герметиков // Вторые Кирпичниковские чтения, пленарные доклады.-Казань.-2001. С. 63–68.

УДК 666.291.3:677.02

Огнезащитные покрытия на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков

Венедиктова М.А.¹; Краснов Л.Л.¹, к.т.н.; Петрова А.П.¹, д.т.н.

admin@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

Приведены результаты исследования физико-механических и эксплуатационных свойств огнезащитных материалов (ОЗМ). Показано, что температура на защищаемой поверхности зависит от толщины покрытия, эксплуатационные свойства зависят от состава ОЗМ.

Ключевые слова:

огнезащитная паста, антипирены, вспенивающиеся огнезащитные покрытия, огнезащитный материал, тепловая защита, вспенивание.

Введение

Темпы развития промышленности обязуют предъявлять особые требования к решению задач огневой защиты элементов, оборудования и конструкций авиационной техники, транспорта, объектов капитального строительства и т.д. Актуальность и важность проблемы повышения противопожарных мероприятий обусловлена постоянным ростом огромного материального ущерба, гибели людей и значительного вреда для окружающей среды от пожара.

Пределы несущей способности в условиях пожара большинства незащищенных металлических конструкций очень малы и составляет 10–15 минут для стальных конструкций; 6–8 минут для алюминиевых конструкций.

Причина столь быстрой потери незащищенными металлическими конструкциями способности сопротивляться воздействию пожара заключается в больших значениях теплопроводности и малых значениях теплоемкости, что, соответственно, ведет к большим значениям коэффициента температуропроводности металла, характеризующего скорость распространения тепла внутри конструкции. Это приводит к тому, что при пожаре температура незащищенных металлических конструкций быстро достигает критических температур прогрева металла, при которых происходит снижение прочностных свойств материала до такой величины, что конструкция становится неспособной выдерживать приложенную к ней внешнюю нагрузку, в результате чего наступает предельное состояние конструкции по признаку потери несущей способности. Критические температуры прогрева при нормальной эксплуатационной нагрузке составляют для алюминиевых сплавов порядка 200 °С, для стальных порядка 500 °С [1–3].

Для защиты конструкций от высокотемпературного воздействия разработаны и успешно применяются следующие способы:

- защита конструктивных элементов пассивной негорючей изоляцией;

- применение теплоаккумулирующих материалов;
- пропитка конструктивных элементов негорючими составами;
- защита конструктивных элементов специальными полимерными огнезащитными покрытиями, способными изменять толщину и плотность в процессе горения и тем самым исключать перегрев конструкции (вспучивающиеся ОЗМ).

Последний способ, благодаря простоте использования в изделиях любой формы и размеров, высокой технологичности находит все большее применение в изделиях авиационной техники. Эти покрытия являются трудносгораемыми и самозатухающими, имеют минимальное тепло- и дымовыделение, высокий коэффициент вспенивания. Образующийся в процессе вспенивания таких покрытий кокс обладает достаточной прочностью, чтобы противостоять газодинамическому потоку продуктов горения и тем самым защищает конструкцию от перегрева при пожаре. Кроме этого вспучивающиеся ОЗМ, в отличие от других способов защиты конструктивных элементов от воздействия пламени, позволяют сохранять облик защищаемого объекта и при необходимости могут быть использованы в качестве декоративной отделки, сохраняя конструктивную особенность, внешний вид защищаемых элементов [4–8].

Основной принцип разработки вспучивающихся ОЗМ заключается в том, что при нагреве материал покрытия должен переходить в вязкотекучее состояние и при этом газообразователь разлагаться с выделением летучих продуктов, вспучивающих композицию. Заметное увеличение объема покрытия происходит в том случае, когда вязкость системы возрастает, и газообразные пузырьки не успевают покинуть покрытие до момента коксования вспененной массы. Исследованиями показано, что коэффициент поверхностного натяжения, в отличие от характеристик вязкости, не может меняться в широких пределах, благодаря чему возможно образование устойчивого пенококса.

Таким образом, вспучивание огнезащитных покрытий зависит от кинетической согласованности нескольких процессов: газообразования, переход эластомерной части в жидкое состояние, карбонизации и коксования вспененной части покрытия [9–13].

В рамках реализации комплексного стратегического направления 17.5 Теплозащитные материалы и покрытия во ФГУП «ВИАМ» на основе низкомолекулярных кремнийорганических эластомеров разработаны огнезащитные покрытия марок ВЗО-9, ВОЗП-4, ВЗО-9А для защиты конструкций, приборной техники, системы трубопроводов и кабелей от высокотемпературного воздействия пламени (1100 ± 50 °С) в течение 15 минут [14, с.20].

Материалы и методы

Огнезащитное покрытие ВОЗП-4 (ТУ 1-595-15-538-98) представляет собой двухкомпонентный материал холодного отверждения на основе синтетического низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука.

Огнезащитные покрытия ВЗО-9, ВЗО-9А (ТУ 1-595-28-908-2019, ТУ 1-595-32-1606-2016) представляют собой двухкомпонентные материалы холодного отверждения на основе синтетического низкомолекулярного фенилметилсилоксанового каучука. Покрытия на основе этих материалов могут наноситься на защищаемые поверхности шпателем, кистью или напылением. Общие характеристики покрытий приведены в таблице 1.

Общие характеристики ОЗМ

Марка материала	Коэффициент вспенивания	Прочность коксового остатка	Технологические особенности
ВЗО-9А	11	Высокая	Отверждается без нагрева, кокс после воздействия температуры не рассыпается, сохраняет форму. Класс опасности 4
ВОЗП-4	7	Низкая	Процесс вулканизации осуществляется при температуре 120 °С Класс опасности 1-2 (катализатор №18)
ВЗО-9	9	Высокая	Отверждается без нагрева, кокс после воздействия температуры не рассыпается, сохраняет форму. Класс опасности 4

Коэффициент вспенивания (K) определялся на вырезанном из панели образце размером $20 \times 20 \times h_1$ мм по формуле:

$$K = \frac{h_2}{h_1} \quad (1)$$

где h_2 – толщина образца после воздействия температуры 600 °С в течение 15 мин; h_1 – исходная толщина образца.

Определение физико-механических, теплофизических свойств ОЗМ проводилось в соответствии с действующей нормативной документацией: ТУ 1-595-15-538-98, ТУ 1-595-15-538-98, ТУ 1-595-32-1606-2016, ГОСТ 7076-99, ГОСТ 56754-2015, ГОСТ 4651-2014; ГОСТ 14760-69.

Пожаробезопасные свойства определялись по АП-25 Приложение F часть I (горючесть), по АП-25 Приложение F часть V (дымообразование) [15].

Эксплуатационные свойства ОЗМ определяли по ММ 1.595-20-393-2009 (определение перепада температуры при одностороннем воздействии температуры 1100 °С (прогар)).

Результаты

Для проведения исследований были изготовлены 3 партии ОЗМ марок ВЗО-9, ВОЗП-4, ВЗО-9А. На их основе были получены образцы огнезащитных покрытий и исследованы их технологические, физико-механические, теплофизические и эксплуатационные свойства.

Данные по оценке физико-механических свойств 3-х марок огнезащитных покрытий приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства ОЗМ

Наименование свойств	Марка материала		
	ВЗО-9	ВОЗП-4	ВЗО-9А
Плотность, г/см ³	1,0±0,05	1,0±0,05	1,0±0,05
Условная прочность при растяжении, МПа			
-60 °С	0,4	0,3	0,8
+20 °С	0,4	0,2	0,9
+150 °С	0,3	0,3	0,8
Относительное удлинение при растяжении, %			
-60°С	18	10	12
+20°С	19	12	16
+150°С	19	12	15
Предел прочности при отрыве (на грибках) от сплава Д16, МПа	0,46	0,26	0,39

Установлено, что ОЗМ марки ВЗО-9А обладает лучшими характеристиками по прочности, вероятно по причине присутствия в составе армирующего наполнителя. Общая оценка механических свойств показала, что ОЗМ на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков обладают достаточной эластичностью и могут быть рекомендован в узлах изделий, к которым предъявлено повышенное требование по

деформативности, в том числе при отрицательной температуре (подвижные элементы, трубопроводы, кабели и др.).

Установлено, что во всех образцах при оценке адгезионных свойств разрушение произошло 100% по огнезащитной пасте, отслоений от поверхности подложки не произошло, для улучшения прочности связи на поверхность подложки был нанесен подслои П-11 (ТУ 38.303-04-06-90).

Исследованы теплофизические свойства в интервале температур от -60 до 100 °С (удельная теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность) и огневые свойства образцов ОЗМ. Результаты приведены в таблицах 3-4.

Таблица 3

Теплофизические свойства ОЗМ

Наименование показателя	Марка материала		
	ВЗО-9	ВОЗП-4	ВЗО-9А
Теплопроводность, Вт/м·град	0,27-0,29	0,39-0,42	0,31-0,32
Удельная теплоемкость, кДж/кг·град	1,20-1,32	1,30-1,45	1,31-1,40
Температуропроводность, а · 10 ⁷ , м ² /с	0,23-0,24	0,30-0,31	0,23-0,24

Установлено, что изменение температуры окружающей среды от -60 до 100 °С существенно не сказывается на теплофизических свойствах ОЗМ.

Таблица 4

Огневые свойства ОЗМ

Наименование показателя	Марка материала		
	ВЗО-9	ВОЗП-4	ВЗО-9А
Горючесть	Самозатухающий		Трудногорящий
	Время остаточного горения – 0-1 с		Время остаточного горения – 0 с
Дымовыделение	Существенно дымящий		

Установлено, что все образцы ОЗМ являются сильнодымящими, что обусловлено химической природой полимерной матрицы, все образцы не поддерживают горение, однако, покрытия марок ВЗО-9 и ВОЗП-4 являются

самозатухающими, а ВЗО-9А благодаря присутствию в составе дополнительного антипирена является трудносгорающим.

Исследовано влияние воздействия агрессивных сред на вспениваемость ОЗМ. Воздействие проводилось путем погружения образцов в среды на 30 календарных дней при комнатной температуре, после чего образцы промакивались фильтровальной бумагой и определялось изменение массы образца, а также коэффициент вспенивания (таблица 5).

Таблица 5

Стойкость ОЗМ к воздействию агрессивных сред

Марка материала	Агрессивная среда	Свойства	
		Привес, %	Коэффициент вспенивания
ВЗО-9	Вода	11,1	8
	Влажность, φ-98%	2,0	8
	Масло МС-8П	44,5	8
	Топливо ТС-1	125,2	7
ВОЗП-4	Вода	9,8	7
	Влажность φ-98%	1,4	8
	Масло МС-8П	46,9	7
	Топливо ТС-1	130,1	7
ВЗО-9А	Вода	8,5	11
	Влажность, φ-98%	1,5	11
	Масло МС-8П	45,9	10
	Топливо ТС-1	133,1	10

Анализ результатов испытаний показал, что материал ОЗМ на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков не могут быть рекомендованы для применения в узлах изделий, контактирующих с маслом и бензином, однако существенного ухудшения значений коэффициента вспенивания не обнаружено, в связи, с чем допустим кратковременный контакт с приведенными агрессивными средами.

Проведена оценка влияния воздействия климатических факторов на коэффициент вспенивания ОЗМ. Полученные данные приведены в таблице 6.

Влияние лабораторных климатических факторов на коэффициент вспенивания.

Марка материала	Норма по ТУ	Термоциклирование «Сухое» -60 – +120 °С (10 циклов)	Камера солевого тумана (1 мес.)	Тропическая камера (1 мес.)
ВЗО-9	не менее 7	9	7	9
ВОЗП-4		8	7	8
ВЗО-9А		10	8	10

Установлено, что наибольшее влияние на снижение огнезащитных свойств оказал солевой туман, но, не смотря на это, показатель коэффициента вспенивания находится в пределах допустимого значения в соответствии с ТУ.

Представляла практический интерес оценка поведения огнезащитного покрытия в условиях воздействия различных температур (рисунок 1).

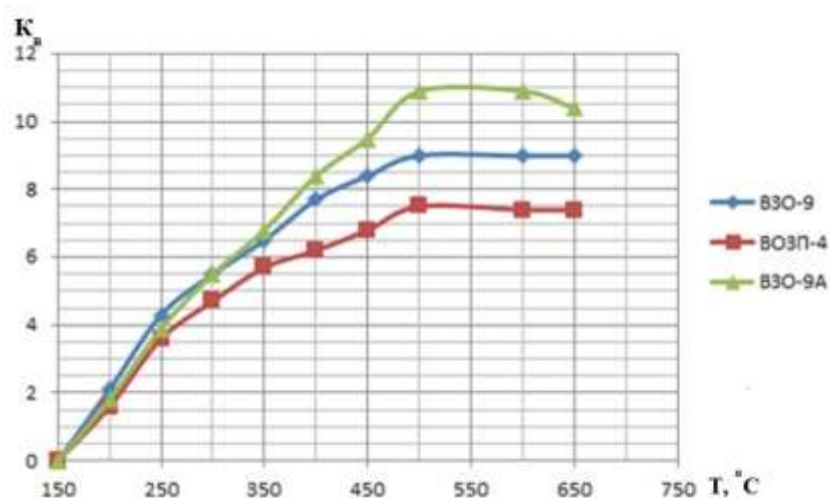


Рис. 1 – Температурная зависимость коэффициента вспенивания образцов ОЗМ

Начало вспенивания зафиксировано при температуре 150–180 °С. При дальнейшем увеличении температур до 450 °С наблюдается рост коэффициента вспенивания. Последующие увеличения температуры до 600 °С и более практически не влияют на показатель вспенивания. Результаты испытаний показали, что величина коэффициента вспенивания ОЗМ не зависит от толщины покрытия, но зависит от температуры.

Однако толщина покрытия существенно влияет на температуру на тыльной стороне подложки из алюминиевого сплава Д16 толщиной 2 мм при одностороннем высокотемпературном воздействии пламени с температурой (1100 ± 50) °С в течение 15 минут (таблица 7).

Таблица 7

Результаты огневых испытаний

Толщина покрытия, мм Время, мин	Марка материала								
	ВЗО-9			ВОЗП-4			ВЗО-9А		
	Толщина покрытия, мм								
	0,9±0,1	2,7±0,25	5,0±0,25	0,9±0,1	2,7±0,25	5,0±0,25	0,9±0,1	2,7±0,25	5,0±0,25
Температура на тыльной стороне подложки, °С									
0	22	22	22	22	22	22	22	22	22
1	139	88	45	173	81	51	120	53	43
3	218	162	130	234	143	111	205	147	135
10	268	195	193	290	185	189	230	186	182
15	275	198	195	310	192	191	245	187	185

Установлено, что в начальной стадии одностороннего нагрева огнезащитных вспенивающихся покрытий тепло поглощается и отводится к нижележащим слоям со скоростью, определяемой теплофизическими характеристиками исходной композиции. По мере нагревания происходит деструкция композиции, и верхние слои, достигнув определённой температуры, начинают вспениваться.

Температура на защищаемой поверхности в начальный момент быстро поднимается, а затем вследствие образования пенококса прогрев замедляется и во временном промежутке от 10 до 15 минут температура практически не меняется. Наилучший результат показал ОЗМ марки ВЗО-9А, что обусловлено присутствием в составе армирующего наполнителя.

Установлено, что оптимальная толщина покрытия составляет $2,7\pm 0,25$ мм, так как при увеличении толщины покрытия до $5,0\pm 0,25$ мм температура снижается незначительно, что вероятно обусловлено тем, что нижние слои прогреваются с медленной скоростью и в течение длительного времени их температура не достигает температуры вспенивания, т.е. фактически они выполняют роль теплоизолятора.

В связи, с чем представляло интерес опробование варианта двухслойного покрытия, состоящего из нижнего теплоизолирующего слоя и верхнего вспучивающегося слоя.

В качестве модельной системы была опробовано двухслойное покрытие на основе ОЗМ марки ВЗО-9 с усиливающим слоем из теплоизоляционного покрытия марки ВТИ-3 на основе низкомолекулярного кремнийорганического каучука и проведены ее огневые испытания.

Покрытие ВТИ-3 представляет собой раствор модифицированного кремнийорганического эластомера, наполненного порошкообразным составом и стеклянными микросферами. Свойства теплоизоляционной композиции приведены в таблице 8.

Таблица 8

Свойства теплоизоляционной пасты марки ВТИ-3

Наименование свойств	Значение
Плотность, г/см ³	0,2 ± 0,05
Предел прочности при сжатии, МПа	0,95
Предел прочности при растяжении, МПа	0,92
Относительное удлинение, %	7
Теплофизические свойства:	
Теплопроводность, Вт/м·град	0,05 – 0,07
Удельная теплоемкость, С _p , кДж/кг·град	0,87 – 1,20
Температуропроводность, а · 10 ⁷ , м ² /с	3,59 – 5,12
Техническая документация	ТУ 1-595-28-980-2007

Как видно из приведенных в таблице 8 данных отличительной особенностью материала ВТИ-3 – низкая плотность 0,2±0,05 г/см³, пониженная теплопроводность 0,05–0,07 Вт/м·град. Материал работоспособен при температурах от минус 60 °С до плюс 300 °С и технологичен. Может быть нанесен на защищаемую поверхность напылением, шпателем, кистевым способом, а также формованием заготовки в ограничительной форме.

Образцы для проведения огневых испытаний были изготовлены по схеме, приведённой на рисунке 2.

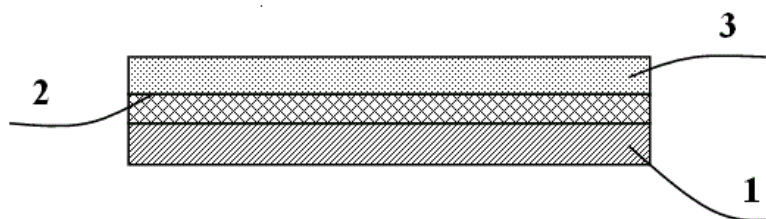


Рис. 2 – Схема образца с усиливающим слоем
(1 – подложка из сплава Д16 толщиной 2 мм, 2 – теплоизоляционная паста ВТИ-3 толщиной $1,5 \pm 0,1$ мм, 3 – огнезащитная паста ВЗО-9 толщиной $1,5 \pm 0,1$ мм)

Испытания проводились при одностороннем высокотемпературном воздействии пламени с температурой (1100 ± 50) °С в течение 15 минут. Сравнительные результаты испытаний образцов с усиливающим слоем из теплоизоляционного покрытия марки ВТИ-3 и без него представлены на рисунке 3.

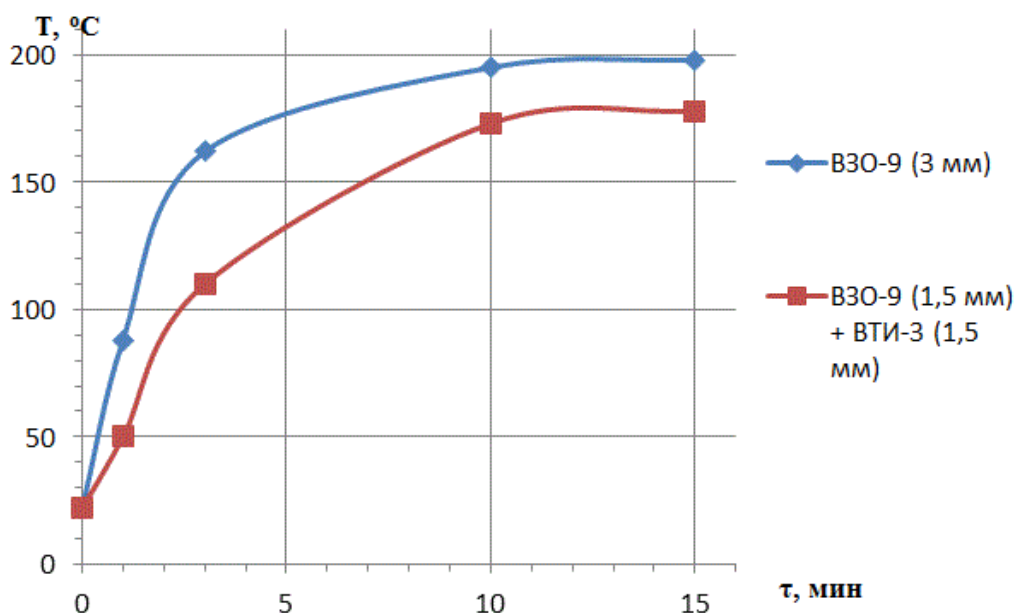


Рис. 3 – Зависимость температуры на тыльной стороне подложки из сплава Д16 от продолжительности воздействия пламени с температурой (1100 ± 50) °С

Установлено, что использование в качестве усиливающего слоя теплоизоляционного материал ВТИ-3 обеспечивает снижение массы образца за счет замены части ОЗП теплоизоляционным покрытием низкой плотности, снижает температуру на тыльной стороне конструктивного элемента на 20–30 °С.

Заключение

Результаты испытаний показали, что ОЗМ ВЗО-9, ВОЗП-4, ВЗО-9А на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков выдержали полный цикл испытаний.

Эти покрытия наиболее полно отвечают комплексу требований FAR-25 (АП-25), а именно: покрытия самозатухающие или трудносгорающими, имеют минимальное тепло- и высокий коэффициент вспенивания.

Образовавшийся в процессе вспенивания кокс обладает достаточной прочностью, что позволяет ему противостоять газодинамическому потоку продуктов горения и тем самым защищать конструктивные элементы от перегрева при пожаре.

Для улучшения механических характеристик, прочности коксового слоя и соответственно снижения температуры при воздействии пламени с температурой (1100±50) °С актуальным является введение армирующих наполнителей в состав ОЗМ.

В дальнейшем будет продолжена работа по оптимизации огнезащитной конструкции путем снижения плотности ОЗМ и применения теплоизоляционных покрытий.

Следует отметить высокую технологичность ОЗМ. Материалы холодной вулканизации могут быть нанесены на поверхность сложной конфигурации напылением, кистевым или шпательным методами и формованием в ограничительной оснастке.

Благодаря высокой эластичности, материалы рекомендованы для защиты несущих конструктивных элементов в изделиях воздушного и наземного транспорта, строительных сооружений, кабелей, противопожарных перегородок и других конструктивных узлов летательных аппаратов, не подвергающихся воздействию топлива и масла.

Следует подчеркнуть, что на все предложенные материалы разработана техническая и технологическая документация, материалы поставляются ФГУП «ВИАМ».

Литература

1. Ройтман В.М. Инженерные решения по оценке огнестойкости проектируемых и реконструируемых зданий: учеб. для вузов / В.М. Ройтман. – М: Ассоциация «Пожарная безопасность и наука», 2001. -382 с.

2. Бартелеми Б., Крюппа, Ж. Огнестойкость строительных конструкций.-М.: Стройиздат, 1985. 216 с.

3. Шаталин С.С. Особенности термоллиза поливинилового спирта в огнезащитных композициях. Диссертация на соискание ученой степени кандидататехнических наук Санкт-Петербург – 2015. 87 с.

4. Краснов Л.Л., Кирина З.В. Материалы, обеспечивающие защиту конструктивных элементов от теплового воздействия в процессе их кратковременной и длительной эксплуатации при температуре 260°C // Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 3–7

5. Краснов Л.Л., Кирина З.В. Материалы, обеспечивающие надежность работы конструктивных элементов в условиях пожара // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №10. С. 48–52.

6. Зыбина, О.А. Проблемы технологии коксообразующих огнезащитных покрытий: монография / О.А. Зыбина, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов. – Новосибирск: Издательство «СИБПРИНТ», 2010. 50 с.

7. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести. - М.; Химия, 1996. - 234с.
8. Вахитова Л.Н., Калафат К.В., Лапушкин М.П., Фещенко П.А. Армирование вспученного слоя огнезащитных покрытий. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2007. №7-8. С.81–85:
9. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 193 с.
10. Павлович А.В. Владенков В.В., Изюмский В.Н., Кильчицкая С.Л. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия // Лакокрасочная промышленность. 2012. №5. С. 22–27.
11. Ройтман В.М., Габдулин Р.Ш., Щербина С.В. Механизм формирования огнезащитного эффекта вспучивающихся покрытий железобетонных конструкций при их нагреве // Наука и безопасность 2012. №4. С. 40–50.
12. Мангушева, Т.И. Огнезащитные лакокрасочные материалы [Текст]: учеб. для вузов / Т.И. Мангушева. – М.: НИИЭТхим, 1988. -29 с.
13. Зыбина, О.А. Проблемы технологии коксообразующих огнезащитных покрытий [Текст]: монография / О.А. Зыбина, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов. – Новосибирск: Издательство «СИБПРИНТ», 2010. 50 с.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат. 2009. 274 с.

УДК 678.084: 551.82 (98)

Фундаментальные основы разработки рецептур эластомерных композиций для работы в условиях арктического климата

Чайкун А.М.¹, к.т.н.; Смирнов Д.Н.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

Доклад посвящен особенностям разработки рецептур и применению морозостойких резин. Представлены основные эксплуатационные характеристики морозостойких резин и особенности их использования в Арктическом климате. Описаны особенности работы деталей из резин в арктическом климате. Проанализированы основные компоненты резиновых смесей с целью их оптимального применения при разработке морозостойких эластомеров. Представлены последние разработки ФГУП «ВИАМ» в области морозостойких резин.

Ключевые слова:

морозостойкость, резины, каучуки.

Введение

Активное промышленное освоения Арктики требует применения эластомерных материалов (резин) новых типов, которые могли бы надежно работать при устойчиво низких температурах и обеспечивать присущие эластомерам высокие эластические и эксплуатационные характеристики [1–3]. В Арктике детали из резин эксплуатируются в сложных условиях, таких как, крайне низкие температуры в зимнее время (до минус 65 °С), значительная интенсивность ультрафиолетового излучения, что значительно ускоряет проходящие по радикальному механизму процессы старения полимерной основы, резкие перепады температуры в осенне-зимний период (доходящие до 30 °С с переходом через 0 °С). Это приводит к появлению дополнительных усталостных напряжений, накоплению микротрещин, и, в результате, к хрупкому разрушению эластомерного материала, а значит и потере требуемых эксплуатационных качеств резин. В такой ситуации очевидна необходимость системных и глубоких, включая фундаментальные, исследований на всех этапах изготовления резин (смешение, формование и вулканизация). Кроме того, необходимо изучить изменение структуры эластомеров и сопоставить ее с динамикой свойств в условиях воздействия низких отрицательных температур. Это и является темой настоящего доклада.

Основные принципы создания морозостойких резин

Морозостойкие резины изготавливают, как правило, на основе морозостойких каучуков с низкой температурой стеклования, в которых затруднена кристаллизация. Наличие в главной цепи каучука двойных связей (СКД, СКИ, НК, БСК, БК) и простых эфирных (ПОЭ, ПОМ, ЭХГК, силоксановый каучук) обеспечивает повышенную морозостойкость резин. Наименее морозостойки каучуки, в главной цепи которых отсутствуют двойные связи, а в боковых цепях содержатся полярные группы (СКФ, АК, ХСПЭ). Резины из каучуков, содержащих двойные связи в главной цепи и

полярные боковые группы (СКН, ХПК), имеют промежуточную морозостойкость [4–7].

Наряду с выбором каучуков под требуемые условия эксплуатации, наиболее эффективным способом снижения температуры стеклования (T_g) является введение пластификаторов. Из всего многообразия пластификаторов для получения морозостойких резин в основном используют сложные эфиры – фталаты, себацинаты, адипинаты. Это дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилсебацинат (ДБС) и ряд других пластификаторов. Выбор типа и содержания пластификатора зависит от применяемого каучука и показателя, по которому оценивается морозостойкость. При этом следует учитывать не только возможность снижения физико-механических показателей резин, но и многочисленные диффузионные процессы, протекающие в резинах при их хранении и эксплуатации. Для создания морозостойких резин значительный интерес представляют недавно появившиеся на рынке сырья пластификаторы: ДАЭНДК – смесь сложных эфиров, полученных переэтерификацией диметилвых эфиров низших дикарбоновых кислот со смесью спиртов и их высококипящих эфиров; ДБЭА – дибутоксиптиладипинат; ТХЭФ – трихлорэтилфосфат; ЭДОС – смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров; ПЭФ-1 – смесь монофениловых эфиров этиленгликоля и фенилгликоля. В последнее время предлагаются новые способы введения пластификаторов – это пластификация набуханием, заключающаяся в выдержке изделия в пластификаторе, что позволяет получать резины с уменьшенной на 5–10 °С T_c по сравнению с резинами, полученными традиционным способом.

Важным фактором повышения морозостойкости резин является вулканизирующая группа. 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 на основе полярных и неполярных каучуков в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние, т.е. при температурах на 10–15 °С выше T_c . Для кристаллизующихся каучуков влияние образующихся при вулканизации структур на морозостойкость проявляется, прежде всего, в нарушении регулярности цепей макромолекул.

Наполнители. Влияние наполнителя на морозостойкость резин определяется особенностями структуры, возникающей при взаимодействии наполнителя с каучуком. Введение технического углерода, как правило, не изменяет T_g 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 сильнее проявляется у неполярных каучуков [8–10].

Смеси каучуков. В ряде случаев для повышения морозостойкости в резиновые смеси на основе индивидуального каучука добавляют второй, а иногда и третий каучук с улучшенными низкотемпературными свойствами. Такие композиции обычно являются термодинамически несовместимыми, для них характерно наличие температур стеклования, характерных для индивидуальных каучуков. 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 минус 45 – минус 55 °С с использованием недорогих и доступных каучуков. Более сложным является создание морозостойких резин с высокой

агрессивостойкостью. Для этого используют такие технические приемы, как поверхностная модификация.

Аналогичные подходы применяются при создании эластомерных материалов, сочетающих маслостойкость и морозостойкость, что особенно актуально для авиационных резин. Можно выделить два основных направления. Одно из них основано на модификации индивидуальных каучуков стандартными рецептурными приемами путем варьирования типа и содержания основных ингредиентов смесей. Другое представляет собой смешение двух полимеров (эластомеров или эластомера с термопластом), каждый из которых обладает требуемыми свойствами. Пример – совмещение пропиленоксидного каучука (СКПО) с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) [11].

Требования к резинам для работы в условиях холодного климата

Резины для технических изделий, предназначенные для эксплуатации в районах с холодным климатом (исполнение ХЛ по ГОСТ 15150-69), должны соответствовать техническим требованиям приложения 4 к ГОСТ 14892-69. Согласно этим требованиям, такие резины должны иметь K_v при работе на воздухе при температуре минус 60 и минус 50 °С не менее 0,2 и 0,4–0,5, соответственно, температуру хрупкости от минус 60 – минус 70 °С в зависимости от группы деталей и твердости резин. При работе в топливах, маслах и гидравлических жидкостях коэффициент морозостойкости резин при температуре минус 50 °С должен составлять 0,2–0,3, а температура хрупкости от минус 50 до минус 60 °С в зависимости от вида деталей, типа рабочей среды и твердости резины. К резинам обычно предъявляются повышенные требования по пожарной безопасности [12]. Важно, чтобы вводимые в резину антипирены были равномерно распределены в композиции и не застывали при отрицательных температурах.

Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков

Резины на основе неполярных каучуков общего назначения

Число неполярных каучуков (каучуки, которые не содержат в основной и боковой полимерной цепи полярных групп), резины из которых могут надежно эксплуатироваться при температурах минус 50 – минус 60 °С ограничено. Наиболее морозостойким неполярным каучуком общего назначения является некристаллизующийся каучук СКМС-10. Резины из него работоспособны при температурах до минус 70 °С, однако их использование затруднено из-за неудовлетворительных технологических свойств каучука вследствие его жесткости. Некристаллизующийся БСК растворной полимеризации ДССК-18 также обеспечивает высокую морозостойкость и не требует термопластичности, однако его промышленный выпуск в настоящее время осуществляется в ограниченном количестве.

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 позволяет прогнозировать хорошие низкотемпературные характеристики каучука. Это подтверждается низкой T_c (минус 74 °С). Резины на основе СКПО имеют высокий K_v (до 0,8 при минус 50 °С). В России организовано опытное производство СКПО на ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак) по ТУ 2294-067-16810126-2003.

Резины на основе фторкаучуков

Резины на основе фторкаучуков, вследствие отсутствия двойных связей в главной цепи и наличия полярных фторсодержащих групп в боковой цепи, не являются морозостойкими. Однако они необходимы для экстремальных условий авиации и космонавтики, когда требуется высокая масло- и

топливостойкость, а также устойчивость к воздействию высоких давлений. Относительно морозостойки каучуки СКФ-260, СКФ-260В и СКФ-260МПАН. Серийно выпускаются резиновые смеси марок 51-1742 и 51-1780 на основе фторкаучуков, работоспособные до температуры минус 40 °С [13, 14].

Резины на основе этиленпропилендиеновых каучуков

Морозостойкость резин на основе ЭПДК 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 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 резины на основе СКЭПТ, работоспособные в интервале температур от минус 50 до 150 °С, получают из серийных резиновых смесей 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 силоксановых каучуков

Важнейшим преимуществом резин на основе силоксановых каучуков является возможность длительной эксплуатации в очень широком интервале температур: в ряде случаев от минус 80 – минус 90 °С до 250–270 °С (кратковременно до 300–330 °С, Они также устойчивы к воздействию озона, влаги, УФ-излучения. Макромолекулы полиорганосилоксанов имеют форму спиралей, что обеспечивает высокую сегментарную подвижность, следствием чего являются низкие значения T_c . В то же время, большая гибкость цепей и регулярность строения полисилоксанов приводят к высокой способности кристаллизоваться 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 типа антиструктурирующей добавки. Таким образом, морозостойкость резин на основе силоксановых каучуков полностью определяется процессами стеклования и кристаллизации каучука и не может быть изменена стандартными рецептурными приемами, такими как введение пластификаторов. Высокая скорость кристаллизации полисилоксанов приводит к тому, что даже кратковременная их морозостойкость определяется не стеклованием, а кристаллизацией. Наиболее морозостойки (сохраняют эластичность до температуры минус 80 – минус 90 °С) 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 минус 55 – минус 60 °С, используют резиновые смеси следующих марок: ИРП-1265; ИРП-1266; ИРП-1267; ИРП-1338; ИРП-1354; ИРП-1401. [4, ч.2. с.95]. При необходимости продолжительной эксплуатации деталей следует проверять их длительную морозостойкость [15–17].

Резины на основе фторсилоксановых каучуков

Особый интерес с точки зрения морозостойкости представляют резины на основе каучука СКТФТ-50. При температуре минус 90 °С они не кристаллизуются и не требуют введения пластификаторов, улучшающих морозостойкость, они не теряют морозостойкость при длительной эксплуатации. Менее работоспособны резины из СКТФТ-100. Их рекомендуется использовать при температурах до минус 50 °С, и закономерности поведения таких резин при низких температурах аналогичны закономерностям их поведения при 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 T_c линейно возрастает с увеличением содержания этих звеньев. K_v резин из СКТФТ-50 и СКТФТ-100 при минус 50 °С составляет 0,6 и 0,2, соответственно. Резины на основе фторсилоксановых каучуков являются наиболее морозостойкими материалами для эксплуатации в топливах и других углеводородных средах. Однако их широкому распространению сильно препятствует очень высокая стоимость фторсилоксановых каучуков. На основе фторсилоксановых каучуков производятся серийные резины марок 51-1434 (температура эксплуатации минус 50 – минус 55 °С), 51-1570 и 51-1749 (температура эксплуатации минус 70 °С). Выпускаются также резины марок ФС: ФС-55-1 и ФС-55-2, предназначенные для работы при минус 60 °С; ФС-55 и ФС-55-3, предназначенные для работы при минус 55 °С. При необходимости продолжительной эксплуатации деталей из резин на основе СКТФТ-100 следует проверять их длительную морозостойкость [4. ч.2. с.96].

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 СКН, производимых в России, наилучшую морозостойкость имеют СКН-18 и заменивший его БНКС-18. Однако при замене эмульгатора, при переходе от эмульгатора сульфонатного типа (СКН) к парафинатному (БНКС), морозостойкость ряда резин снижается. Это связано не с ухудшением низкотемпературных свойств самого каучука, а с изменением структуры вулканизата в присутствии эмульгатора. Введение пластификаторов является эффективным способом для повышения морозостойкости БНК. Для существенного повышения

морозостойкости вводят до 30 м. ч. пластификатора. При последующем контакте резинотехнических изделий (РТИ) с углеводородными средами происходит интенсивное вымывание пластификатора, что приводит к резкому снижению морозостойкости изделий.

Существует несколько способов решения этой проблемы. Первый заключается в синтезе новых менее летучих пластификаторов, например, дибутоксиэтиладипината, выпуск которого освоен в 2002 г. «Уральской химической компанией» (г. Нижний Тагил). Другой подход связан с улучшением комплекса свойств БНК путем его совмещения с другими полимерами, такими как СВМПЭ или СКПО, или добавлением активных наполнителей органической и неорганической природы (высокодисперсные порошки синтетических алмазов и природного цеолита) [18–20].

В зависимости от содержания и типа пластификатора минимальная температура применения резин из СКН составляет: СКН-18 и БНКС-18 – минус 45 – минус 55 °С; СКН-26 и БНКС-26 – минус 40 – минус 50 °С; СКН-40 и БНКС-40 – минус 10 – минус 30 °С. Наиболее морозостойкими, работоспособными до минус 55 °С, являются серийные резины следующих марок: В-14-1; 7130; ИРП-1353; 51-1668; 51-1683; 98-1; 4326-1; ИРП-1078А [4. ч.2. с.91-92].

Новые разработки ФГУП «ВИАМ» в области морозостойких резин

Особый интерес в области морозостойких резин представляют силоксановые каучуки.

В этой связи была разработана морозостойкая резина на основе силоксанового каучука марки ВР-42 для работы в условиях арктического климата на основе серийной отечественной резиновой смеси марки ИРП-1338 НТА с добавлением в качестве антипирена тонкодисперсного гидроксида магния, а также жаростойких красителей.

Проведено исследование комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик резины Вр-42.

Установлено, что разработанная резина ВР-42, в отличие от материала-прототипа (резины ИРП-1338 НТА) является самозатухающей (не поддерживает остаточного горения и тления), а также устойчивой к термоциклированию в диапазоне температур от минус 60 до 110 °С, воздействию солевого тумана, морской воды и обливу горючими жидкостями. Условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве разработанной резины составляют в среднем 5,3 МПа и 270%, соответственно. Температурный интервал эксплуатации резины находится в пределах от минус 55 до 200 °С (до 250 °С – кратковременно), что, в совокупности с вышеуказанными характеристиками и экологичностью данной резины (отсутствие в составе токсичных компонентов), позволяет рекомендовать её в качестве уплотнительного материала для работы в условиях холодного климата. Резина может изготавливаться в разном цветовом исполнении. Основные свойства резины приведены в табл.1

Таблица 1

Свойства резины ВР-42

Наименование показателя	Значение
Цвет	Разное цветовое исполнение
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	5,0
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	250
Твёрдость по Шору А, усл. ед.	60-75
Температурный предел хрупкости ($T_{пхр}$), °С	минус 65
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению (K_v) при температуре минус 50°С, не менее	0,3
K_v при температуре минус 55°С, не менее	0,2
Относительная остаточная деформация сжатия (ОДС) после выдержки на воздухе при 200°С в течение 24 ч и степени сжатия 20%, не более, %	80
Продолжительность остаточного горения (тления) после воздействия пламени горелки в течение 12 с в вертикальном положении образца, с	0 (0)
Длина прогорания образца, мм	1
Горючесть по АП-25, Приложение F, часть I; ОСТ 1 90094-79	трудногорающая

Из табл. 1 видно, что резина ВР-42, не уступая резинам на основе силиконов по основным эксплуатационным характеристикам, превосходит их по огнестойкости.

Заключение

В настоящей работе показано, что использование большого набора рецептурных приемов позволяет создавать широкий спектр морозостойких резин с заранее заданными свойствами. Из представленных материалов следует, что морозостойкость резин определяется, прежде всего, типом применяемых для их изготовления каучуков (полярные или неполярные каучуки). 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) также во многом определяют морозостойкость резин. Предложенные подходы позволяют специалистам в максимальной степени прогнозировать свойства и на этих принципах разрабатывать морозостойкие резины с заранее заданными свойствами, используя преимущества каучуков различных типов для конкретных условий эксплуатации при низких температурах.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.

2. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения /В кн.: Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука. 2015. С. 275–285.
3. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
4. Большой справочник резинщика. В 2 частях. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ», 2012, 1385 с.
5. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. /Под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010, 620 с.
6. 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.
7. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник /Под общ. ред. А.И. Голубева, Л.А. Кондакова. М.: Машиностроение, 1986. 464 с.
8. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине. М.: Химия, 1989. 400 с.
9. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
10. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 502 с.
11. Давыдова М.Л., Соколова М.Д. Перспективный технологический способ получения полимерэластомерного материала //Вопросы материаловедения. 2013. №3 (75). С. 41–47.
12. ОСТ 1 90094–79. Полимерные материалы. Метод определения горючести декоративно-отделочных и конструкционных полимерных материалов.
13. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. 383 с.

14. Нудельман З.Н. К вопросу о морозостойких фторэластомерах //Каучук и резина 2005. №1. С. 8–10.
15. Шетц М. Силоксановый каучук. Л.: Химия, 1975. 192 с.
16. 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.
17. 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).
18. Соколова М.Д. Разработка морозостойких уплотнительных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука для техники севера: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Якутск, ЯНЦ СО РАН, 1998, 25 с.
19. Петрова Е.Н., Соколова М.Д. Морозостойкие эластомерные материалы для экстремальных условий эксплуатации // Каучук и резина. 2003. №5. С. 11–14.
20. Портнягина В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники севера: автореф. дисс. на соискание степени кандидата технических наук. М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. 24 с.

УДК 546.714-31

**Отечественная активная двуокись марганца
для вулканизации тиоколовых герметиков**

Марков А.С.¹; Смирнов Д.Н.²; Титов А.Л.¹

info@manganum.ru; admin@viam.ru

¹ООО «Диома» (СПб)

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Аннотация:

Создание технологии производства из отечественного сырья конкурентоспособной активной двуокиси марганца кристаллической γ -модификации, являющейся лучшим катализатором для вулканизации тиоколов и заменяющей все импортные аналоги, а также о ее внедрении в промышленность.

Ключевые слова:

двуокись (диоксид) марганца, кристаллическая модификация, хемосорбционный комплекс окислов двух- и четырехвалентного марганца, вулканизация тиоколов, герметик.

Катализаторы вулканизации тиоколовых герметиков

Полисульфидные (тиоколовые) герметики устойчивы к агрессивным средам (маслам, топливам, слабым кислотам и щелочам) и ультрафиолетовому излучению (солнечной радиации) благодаря насыщенной углеводородной структуре и содержанию серы. Поэтому они широко применяются в строительстве, авиастроении и других отраслях промышленности.

Тиоколовые герметики поставляются потребителю в виде двух компонентов (паст) – герметизирующей (состоит в основном из тиокола) и вулканизирующей. Вулканизирующие пасты представляют собой композицию из катализатора и еще нескольких компонентов, регулирующих реакцию вулканизации и обеспечивающих необходимые свойства герметика. Большое влияние на реакцию вулканизации оказывают температура и влажность среды в которой она происходит, а также применяемый катализатор.

По совокупности параметров лучшим катализатором вулканизации тиоколовых герметиков считается *двуокись марганца* – ДМ (manganese dioxide, MD), позволяющая получать плотные полимерные сетки с небольшой дефектностью. ДМ относится ко 2-му классу опасности, а возможные заменители – *бихромат натрия*, *α -диоксид свинца (IV)* – к 1-му классу.

Вулканизации тиокола – гетерогенная реакция, происходящая между твердым (катализатор) и жидким (тиокол) компонентами. Для нее нужен хороший межфазный контакт, требующий большой поверхности твердой фазы (катализатора). Чем большую удельную поверхность имеют частицы ДМ, тем больше в вулканизирующей пасте активных центров, катализирующих образование цепочек полимера, поэтому ДМ для вулканизации тиоколов должна иметь как можно большую удельную поверхность.

Этот параметр зависит от *кристаллической модификации* ДМ. Известны, по меньшей мере, четыре кристаллические модификации – α , β , γ и

δ. В природе они представлены разными минералами, а искусственные марки ДМ разных кристаллических модификаций производятся разными способами.

Кроме удельной поверхности ДМ, большое влияние на процесс формирования полимерной сетки, а значит – и на свойства вулканизированного герметика, оказывают содержащиеся в ней примеси. Некоторые мешают вулканизации, некоторые – помогают. Большое влияние оказывают также щелочность и влажность ДМ: чем выше рН и меньше влажность – тем выше скорость вулканизации. Эти характеристики ДМ – примесный состав, щелочность, влажность, удельная поверхность и кристаллическая модификация, зависят от технологии ее производства.

Самая распространенная в природе, и наиболее используемая в промышленности разновидность ДМ – *пиролюзит*, относится к β-модификации. Атомы пиролюзита собраны в компактные, плотные кристаллы регулярной формы, поэтому он имеет самую малую удельную поверхность среди всех разновидностей ДМ – как катализатор малоэффективен и для вулканизации тиоколов не применяется.

Значительно бо́льшую удельную поверхность имеет ДМ с разупорядоченной кристаллической структурой, обозначаемой греческой буквой «γ», имеющая кристаллы сложной формы. В природе γДМ представлена немногими редкими минералами (например – *рамсделлитом*), поэтому на мировом рынке торгуются, в основном, ее искусственные марки – химические (ХДМ, chemical/synthetic manganese dioxide, CMD) и электролитические (ЭДМ, electrolytic manganese dioxide, EMD).

Электролитическая γДМ (ЭДМ) производится сотнями тысяч тонн, так как применяется в самых распространенных цинк-марганцевых химических источниках тока (алкалиновых батарейках). В силу особенности технологии, ЭДМ имеет слишком крупные частицы (~80 мкм) и для вулканизации тиоколов не годится.

В качестве катализатора различных химических процессов, включая и вулканизацию тиоколов, применяется чистая, высокодисперсная (~10 мкм) γ ДМ. Самой высокой каталитической активностью обладают ее чистые синтетические (химические) тонкодисперсные марки, которые называются *активными* (АДМ, *active manganese dioxide*, AMD). Они выпускаются всего несколькими специализированными западными компаниями, стоят дорого и применяются как катализаторы различных химических процессов, в частности, – окисления/разложения опасных газов (угарного, озона, аммиака и т.п.). Подробности технологий производства марок такой АДМ не раскрываются. Но известно, например, что некоторые из них получают окислением перманганатом калия сульфата марганца в щелочной среде, ощелачиванием коллоидной ДМ и т.п.

Несколько дешевле *активированная* двуокись марганца – *activated manganese dioxide* (аббревиатура та же – AMD, АДМ). Ее марки также производят только специализированные западные компании (самые известные – Shepherd и Honeywell из США). Такая γ ДМ стоит от 5,5 долларов за килограмм (до таможни). В ней обычно обнаруживаются примеси, типичные для концентратов природных руд. Можно предположить, что она представляет собой ощелаченную смесь тонко помолотых минералов (вроде рамделлита) с высокодисперсной химической двуокисью марганца, образующейся в результате разложения высококачественного перманганата калия. Известно также, что активировать γ ДМ можно сушкой в течение суток при температуре 120 °С и остаточном давлении 2,66 кПа.

В Ленинграде, на заводе «Красный Химик», по специальному ГОСТу, делали активную химическую γ ДМ для катализаторов из чистого металлического марганца. После распада СССР, это производство было прекращено и потребности отечественной промышленности в γ ДМ для вулканизации тиоколов покрываются импортом активированной γ ДМ из США и Германии. Параметры импортируемых марок не вполне

удовлетворяют отечественных производителей тиоколовых герметиков – им приходится приспосабливать свои технологии к тому что они могут купить на рынке.

Восстановление советской технологии получения активной γ ДМ из металлического марганца невозможно по экономическим и экологическим причинам, поэтому встала двоякая задача:

- создать технологию производства конкурентоспособной отечественной активной γ ДМ для применения в качестве катализатора с целью полной замены импортных марок;
- внедрить эту технологию в промышленность и перевести производство полисульфидных герметиков с импортных марок γ АДМ на отечественную.

Решение задачи получения отечественной γ АДМ для вулканизации тиоколовых герметиков

На первом этапе компанией «Диома» был разработан *хемосорбционный* способ получения из сульфата марганца *хемосорбционного комплекса окислов двух- и четырехвалентного марганца (ХСК)* – универсального полупродукта, исключительно удобного для дальнейших переделов в полную номенклатуру высококачественных соединений марганца, включая γ АДМ. Способ был запатентован (RU 2225842, 2004).

На втором этапе компанией «Диома» в сотрудничестве с Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева («РХТУ») была создана технология сернокислотного выщелачивания неиспользуемой североуральской карбонатной марганцевой руды в подходящий для хемосорбционного процесса раствор сульфата марганца, а хемосорбционный процесс был масштабирован до малотоннажной технологии.

На третьем этапе компанией «Диома» в сотрудничестве с ФГУП «ВИАМ» были определены оптимальные для вулканизации тиоколовых герметиков (заданной номенклатуры) параметры γ АДМ и разработан процесс

производства такой γ АДМ из специального ХСК, для получения которого хемосорбционный процесс был соответствующим образом скорректирован.

В результате была создана технология производства импортонезависимой γ АДМ, необходимой для вулканизирующих паст тиоколовых герметиков заданной номенклатуры, состоящая из трех процессов:

1. сернокислотного выщелачивания североуральской карбонатной марганцевой руды с получением раствора сульфата марганца;
2. хемосорбционного процесса получения из раствора сульфата марганца универсального полупродукта – ХСК;
3. химического процесса получения γ АДМ из ХСК.

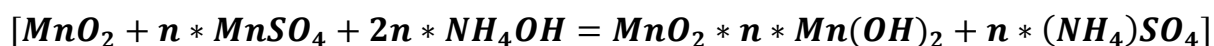
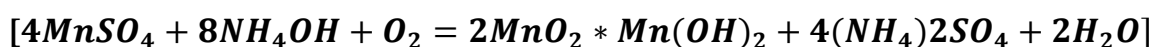
Первый процесс не обязателен – сульфат марганца разных производителей в избытке представлен на отечественном рынке. Третий процесс сравнительно несложен. Главный и наиболее сложный процесс – хемосорбционный (получение ХСК из сульфата марганца). Параметры этого процесса определяют характеристики ХСК и свойства получаемой из него γ АДМ.

Хемосорбционный способ получение ХСК

Экологически безопасный способ получения ХСК из сульфата марганца был разработан в результате исследований, начатых компанией «Диома» в 1992 г. Он складывается двумя реакциями, одновременно протекающими в реакционном объеме:

- окисления иона двухвалентного марганца Mn^{+2} до четырехвалентного Mn^{+4} , образующего твердую фазу – $Mn^{+4}O_2$ (ДМ) и
- сорбции на образующейся ДМ двухвалентного иона Mn^{+2} .

Эти реакции можно описать следующими формулами:



Образующиеся в этих реакциях окись и двуокись марганца образуют наноструктурированные агрегаты – попеременно нарастающие друг на друга концентрические молекулярные оболочки. Размеры этих слоистых агрегатов имеют естественный предел. Так как сорбция иона марганца Mn^{+2} на двуокиси марганца $Mn^{+4}O_2$ препятствует кристаллизации последней, размеры образующихся агрегатов ограничиваются интервалом от 2 до 5 микрон, что в дальнейшем позволяет получать из ХСК мелкодисперсные продукты.

Скорость окисления марганца кислородом в жидкой фазе на порядок превышает скорость сорбции кислорода из воздуха, поступающего в жидкую фазу, поэтому суммарная скорость реакции лимитируется интенсивностью массообмена между воздухом и жидкой фазой. Так как скорость сорбции иона двухвалентного марганца также велика и коррелирует с образованием слоя двуокиси, соотношение двух- и четырехвалентного марганца в ХСК относительно устойчиво и, в среднем, составляет 1:1. Формула ХСК, образующегося при таких условиях:



При стабильном перемешивании реакционного объема, на указанное соотношение не влияет ни соотношение компонентов в жидкой фазе, ни температура. Долю двуокиси марганца в ХСК можно увеличить большей долей кислорода в реакционном объеме.

При обычных параметрах процесса, в реакторе образуется взвесь мелкодисперсного порошка ХСК со следующими основными характеристиками (Таблица 1):

Таблица 1

Основные характеристики ХСК

Компоненты	Содержание
Марганец (Mn)	67,00 %
Фосфор (P)	Отсутствует
Сера (S)	0,3 – 0,05% (регулируется)
Гигроскопическая влага	3%
кристаллическая влага	4%
Дисперсность	90% частиц имеют размеры <10 мкм

Процесс получения ХСК протекает на обычном химическом оборудовании отечественного производства при температуре ниже 100 °С и нормальном атмосферном давлении. Все ингредиенты: раствор сульфата марганца, серная кислота и аммиачная вода – технического качества. Ни твердых, ни жидких, ни газообразных отходов нет. Побочная продукция – раствор марганезированного сульфата аммония (широко применяемое азотно-серное удобрение, которое для некоторых культур обогащают марганцем).

ХСК имеет важные технологические преимущества:

- он хорошо фильтруется;
- его состав и параметры не зависят от качества исходного сульфата марганца и других ингредиентов процесса, так как все примеси уходят в побочную продукцию – сульфат аммония;
- следующими химическими переделами из него можно получать всю импортируемую пока номенклатуру чистых марганцевых соединений, включая важнейшие разновидности двуокиси марганца.

Так как себестоимость ХСК сравнима с ценами на высококачественные концентраты окисных руд, интересно сравнить характеристики ХСК с характеристиками таких концентратов, представленных на отечественном рынке. Это сравнение показано в таблице ниже (см. Таблица 2):

Таблица 2

Сравнение ХСК с концентратами окисных руд

Материал		Mn	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	P	S
ХСК		67	-	-	-	<0,001	0,05-0,30
Марганцевые концентраты	ЮАР	35 - 50	3 - 10	2 - 5	3 - 5	0,10 - 0,15	-
	Грузия	40 - 45	5 - 10	2 - 5	2 - 4	0,18 - 0,20	0,015
	Украина	28 - 40	15 - 30	3 - 10	2 - 4	0,2 - 0,25	0,020

Благодаря сравнительно невысокой себестоимости ХСК, продукты его передела вполне конкурентоспособны, а их параметры и свойства задаются параметрами и свойствами ХСК, которые, в свою очередь, определяются параметрами реакции его получения, что позволяет производить высококачественные соединения марганца в соответствии с требованиями потребителей.

Процесс получения γ АДМ из ХСК

Чтобы определить оптимальные для вулканизации тиоколовых герметиков (заданной номенклатуры) параметры γ АДМ и разработать процесс получения такой γ АДМ из ХСК, в 2010–2011 гг., компанией «Диома», в сотрудничестве с Сектором герметизирующих материалов и резин Лаборатории 28 ФГУП «ВИАМ» (начальник Сектора – Д.Н. Смирнов) и под научным руководством проф. Э.К. Кондрашова, в рамках госконтракта, заключенного с Минпромторгом, были выполнены НИОКР.

Сотрудниками ФГУП «ВИАМ» были исследованы три вида γ АДМ:

- специальная советская для катализаторов (из старых запасов);
- 2NGA компании Shepherd (USA), применяемая в настоящее время;
- γ АДМ компании «Диома», полученная из ХСК.

В образцах определялись: дисперсность, удельная поверхность, щелочность, примесный состав (в частности, содержание серы) и влажность.

Затем были проведены сравнительные испытания герметиков, вулканизованных этими образцами γ АДМ, выявлена связь зафиксированных параметров γ АДМ с характеристиками вулканизаторов, сформулированы предположения об оптимальном сочетании параметров катализатора и поставлена задача перед компанией «Диома» изготовить γ АДМ с такими параметрами.

Как сказано выше, агрегаты ХСК имеют слоистую сферическую наноструктуру, образованную напластованием перемежающихся мельчайших кристаллических окислов двух- и четырехвалентного марганца

($Mn^{+2}O$ и $Mn^{+4}O_2$ соответственно). Двуокись четырехвалентного марганца, в отличие от соединений марганца двухвалентного, с кислотами не реагирует. Поэтому обработка ХСК неорганической кислотой вымывает из его агрегатов кристаллы окислов двухвалентного марганца на месте которых остаются пустоты.

В результате образуется мелкодисперсная синтетическая γ АДМ с развитой внутренней поверхностью и высокой каталитической активностью. Многочисленные эксперименты доказали, что иным способом, кроме как из ХСК, получить γ АДМ с такими свойствами невозможно.

В ходе работы были проведены четыре итерации сквозной корректировки обоих технологических процессов – производства ХСК и получения из него необходимой МАДМ. С применением полученных образцов, были приготовлены вулканизирующие пасты № 9 и № 29 для тиоколовых герметиков У-30МЭС-5М, У-30МЭС-5НТа и ВТК-1-29.

Физико-механические, технологические и адгезионные испытания герметиков, полученных с применением этих паст, выявили наиболее подходящий образец МАДМ – № 3. В таблице ниже приведены (в сравнении с требованиями ТУ) свойства одного из типов тиоколовых герметиков, вулканизированного наиболее перспективным образцом МАДМ (№ 3).

Таблица 3

Свойства герметика У-30МЭС-5НТа, полученные в результате его вулканизации с применением МАДМ № 3

Свойства	Требования ТУ	Фактические
Жизнеспособность	от 2 до 4 часов	2 часа 16 минуты
Условная прочность в момент разрыва, МПа, не менее	1,76	2,25
Относительное удлинение в момент разрыва, %, не менее	200	262
Прочность связи при отслаивании от алюминиевого сплава Д16АТ, кН/м, не менее	1,96	2,18

В результате этот образец был признан наиболее подходящим для вулканизации тиоколовых герметиков данной номенклатуры и его параметры были согласованы с ФГУП «ВИАМ» соответствующим Актом:

- содержание основного вещества (чистой γ АДМ) – не менее 85%;
- удельная поверхность (по методу «ВИАМ») – не менее 3 м²/грамм;
- щелочность – от 0,9 до 1,3;
- дисперсность от 2 до 40 мкм – 90%;
- массовая доля железа – не более 1%, серы – не более 6%;
- влажность – не более 4%.

Параметры процессов получения необходимого ХСК и его передела в МАДМ с заданными характеристиками зафиксированы в Технологической инструкции к получению МАДМ для вулканизации тиоколов, содержащей секрет получения специального ХСК и его передела в определенную марку МАДМ (know-how), а общий способ производства ХСК защищен указанным выше патентом.

Образцы, наработанные по этой технологии, были успешно испытаны изготовителем тиоколовых герметиков данной номенклатуры ЗАО «САЗИ-Авиагерметик» в составе вулканизирующей пасты № 9 серийных герметиков У-30МЭС-5НТа и У-30МЭС-5М, в условиях реального производства.

Было признано, что созданная в результате данной работы марка МАДМ успешно заменяет 2NGA от Shepherd Company без потери качества данной номенклатуры герметиков и с выигрышем в их себестоимости.

Выводы

- Патентованный ООО «Диома» хемосорбционный процесс позволяет получать из рядового технического сульфата марганца универсальный стандартный полупродукт – ХСК, исключительно удобный для производства полной номенклатуры чистых соединений марганца, включая его мелкодисперсную активную двуокись кристаллической γ -

модификации (МАДМ), необходимую для вулканизации полисульфидных олигомеров.

- Западные компании, производящие γ АДМ, используют сравнительно дорогие технологии. Хемосорбционная технология дает достаточный запас рентабельности, который позволяет предлагать МАДМ на 10% дешевле ближайших импортных аналогов. Гибкость этой технологии позволяет наладить выпуск марок МАДМ с параметрами, необходимыми каждому потребителю (по согласованным ТУ).
- Рентабельность производства МАДМ можно повысить, создав при нем дополнительные цеха:
 - получения из побочного раствора сульфата аммония полнораціональных комплексных удобрений;
 - получения из ХСК других видов ДМ-катализаторов:
 - разложения/окисления опасных газов (угарного, озона);
 - обезжелезивания и деманганции скважинных вод;
 - технологических процессов органической химии и углеводородной промышленности;
 - сернокислотного выщелачивания дешевой отечественной карбонатной марганцевой руды.

Внедрение полученных результатов в промышленность

Для производства по согласованным с потребителями ТУ коммерческих партий МАДМ со стабильными свойствами, необходимо современное промышленное оборудование с достаточным уровнем механизации, автоматизации и лабораторного контроля, что требует инвестиций.

Для их привлечения необходимо обеспечить рентабельность создаваемого производства, которая возможна начиная с определенного объема выпускаемой продукции. Для МАДМ этот уровень начинается с

двух-трех сотен тонн в год. Такой объем внутреннего спроса откроется, если разработать еще две марки МАДМ:

- для производителей тиоколовых герметиков, применяемых в производстве стеклопакетов;
- для герметиков на основе перспективных АР-полимеров, разработанных и выпускаемых ООО «Полимикс».

Обе задачи вполне разрешимы, но требуют соответствующих НИОКР.

Объем импорта американских γ АДМ для упомянутых выше производителей оценивается в 600 тонн/год, при средней цене около US\$ 6/кг, т.е. потенциальный рынок трех близких по параметрам марок МАДМ, которые можно выпускать на одном производстве, превышает 200 млн руб. в год.

Благодаря этой перспективе компания «Диома» нашла партнера, открывшего финансирование создания малотоннажного производства МАДМ и разработку ее новых марок. На 2020 год запланировано начало производства разработанной марки МАДМ (для указанной выше номенклатуры тиоколовых герметиков) и согласование ТУ на две перспективные марки МАДМ – для стеклопакетов и АР-полимеров с потребителями.

Литература

1. Гладков С.А. Состояние сырьевой базы и возможное будущее отрасли производства герметиков и клеев // Тезисы докладов международной НТК «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» Дзержинск. 2013 г. Доклад № 2.
2. Зайцева Е.И., Донской А.А. Герметики на основе полисульфидных эластомеров // Клеи, Герметики. Технологии. 2008. № 6–7. С. 15–25.

3. Зайцева Е.И., Донской А.А. Новые полисульфидные герметики для авиационной промышленности // Клеи. Герметики. Технологии. 2009 № 3 С. 18–23.
4. Зайцева Е.И., Смирнов Д.Н. Адгезионные и физико-механические свойства полисульфидных герметиков при использовании Марковского активного диоксида марганца //Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 6. С. 6–11.
5. Зайцева Е.И., Чурсова Л.В. Исследование микробиологической стойкости полисульфидного герметика с новыми антисептическими добавками //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №1. С. 16–20.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
7. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы герметики: Справочник СПб: НПО «Профессионал». 2008. С. 503–567.
8. Рогов В.С., Титов А.Л., Непочатов В.М. «Марганцеворудная база России и возможности ее использования» // Недропользование – XXI век. 2009. № 3.
9. Хакимуллин Ю.Н., Куркин А.И., Валеев Р.Р., Петлин И.А. Новая альтернатива жидкому тиоколу в герметиках гражданского назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 5. С. 2–5.
10. Куликов А.В., Куркин А.И., Самуилов Я.Д. Влияние природы отверждающих агентов на свойства композиций полиэфируретантиолов // Журнал Прикладной Химии 2008 № 11.

УДК 678.84

**Фундаментальные основы разработки рецептуры
резины экстремально высокой теплостойкости
на основе каучуков лестничного строения**

Чайкун А.М.¹, к.т.н.; Венедиктова М.А.¹; Брык Я.А.¹

admin@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Аннотация:

В ряде случаев, для изделий специального назначения, необходимо применение уплотнительных деталей на основе эластомеров, способных обеспечить работоспособность при высоких температурах хотя бы на короткое время. Выбор для указанных целей резин обусловлен уникальными высокоэластичными свойствами эластомеров, позволяющими обеспечивать плотный контакт поверхностей при небольшом прижимном усилии. Кроме того, в этом случае значительно упрощается процесс сборки и формирования уплотнительного узла в изделиях сложной конфигурации. Применение для данных целей более термостойких материалов, таких как металлы или фторопласты связано со значительными технологическими трудностями при монтаже. Решение указанной проблемы невозможно без разработки рецептуры резин, которая в максимальной степени обеспечивает необходимые технические характеристики в расширенном температурном диапазоне. Кроме того, особенности построения рецептуры и свойства указанной резины во многом определяют и подходы к разработке и выбору оптимальных вариантов технологии изготовления уплотнительных изделий из нее. В докладе показано, что предложенные подходы позволили разработать резину со значительно улучшенным комплексом свойств и обеспечить ее высокую термостойкость.

Ключевые слова:

резина, кремнийорганический каучук, антипирен, горючесть.

Введение

В различных отраслях машиностроения требуется использование уплотнительных деталей для разделения сред с различными свойствами или параметрами. Наиболее часто для изготовления таких деталей используются резины [1–4].

Механизм герметизации данного типа уплотнительных деталей, прежде всего, связан с высокоэластичными свойствами резины, позволяющими обеспечивать плотный контакт поверхностей при небольшом прижимном усилии. В результате упрощается процесс сборки деталей и оптимизируется размер уплотнительного узла [5–6].

Применение резин упрощает процесс сборки изделий и обеспечивает большую степень герметичности конструкции по сравнению с другими материалами для уплотнений.

Уплотнительные детали, изготовленные из резин, работают преимущественно в условиях деформации сжатия и обеспечивают герметичность соединения как подвижных, так и стационарных частей конструкций.

В связи с интенсификацией работы изделий специального назначения, работающих в экстремальных условиях, имеется устойчивая потребность в эластомерных материалах, сохраняющих свои характеристики на воздухе при 350 °С длительно, при 500 °С кратковременно.

Серийно выпускаемые силоксановые резины не отвечают заявленным требованиям по термостойкости. Кроме того, для обеспечения высоких огнезащитных характеристик, в композицию необходимо дополнительно вводить антипирены, которые приводят к снижению упруго-деформационных характеристик силоксановых резин [8–10].

В силу вышеуказанных причин, высокую актуальность представляла разработка состава, технологии смешения и вулканизации термостойкой резины, работоспособной до 500 °С кратковременно.

С целью выбора объектов исследования, был проведен комплексный анализ эластомерных материалов различных классов. Выявлено, что особый интерес в качестве полимерной основы для разработки резин высокой теплостойкости представляют силоксаны. Однако каучуки массового ассортимента работоспособны на воздухе только до температур 250–300 °С. С учетом развития современных представлений полимерной науки, известно, что повышенной термостойкостью обладают так называемые сверхконструкционные полимеры. Их структура представляют собой макромолекулы в виде блок-сополимеров лестничного строения [23–24].

Одним из эластомеров, который соответствует заявленным требованиям по термостойкости, является отечественный каучук – кремнийорганический лестничный высокомолекулярный блок-сополимер, который является продуктом реакции гетерофункциональной поликонденсации полифенилсилсесквиоксана и дихлорполидиорганосилоксана .

Полифенилсилсесквиоксан получается в результате гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана (PhSiCl_3). Он является не полностью сконденсированным олигомером, который содержит до 5% (масс.) гидроксильных групп.

Полученный кремнийорганический лестничный высокомолекулярный блок-сополимер представляет собой комбинацию, главным образом, двух фракций. Высокомолекулярная фракция (40%) состоит из макромолекул, в которых гибкие и жесткие блоки соединены химическими связями и имеет широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) ($M_n=1,0\div 7,0 \times 10^4$). Низкомолекулярная фракция (60%) содержит олигомерные блоки с концевыми ОН-группами [8; 12]. Наличие двух блоков в структуре полимерной цепи позволяет существенно расширить температурный диапазон применения композиций и дает возможность повысить верхний

предел работоспособности.

Способы смешения и последующей вулканизации эластомеров из кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера отличаются от изготовления типичных технических резин. Указанный процесс достаточно сложный, энергоемкий и продолжительный. Он включает в себя дополнительные технологические операции.

Материалы и методы

Для исследования характеристик полученных резин использовались стандартные методы анализа резин, а также термогравиметрический анализ (ТГА) полимеров и горючесть по АП-25 [21–22]. Структура резин исследовалась с помощью метода электронной микроскопии. Изготовление резин проводилось на лабораторных вальцах См 350 150/150. Вулканизация стандартных образцов – на вулканизационном прессе P-V-100-2RT-PCD. Вторая стадия вулканизации (термостатирование) проводилась в шкафу с принудительным воздухообменом.

Результаты

Для создания рецептуры резиновой смеси с повышенной теплостойкостью в качестве наполнителей были исследованы аэросил, белая сажа и диоксид титана пигментный и др. Их выбор объясняется как рекомендациями производителя каучука, так и результатами их применения в составе резин на основе силоксановых каучуков для повышения упруго-деформационных свойств. Типы и дозировки дисперсных наполнителей представлены в таблице 1, свойства экспериментальных образцов резин с наполнителями различных типов в таблице 2 [13–14].

Таблица 1

**Типы и дозировка наполнителей образцов резин на основе кремнийорганического
лестничного высокомолекулярного блок-сополимера**

Наименование наполнителя	Размер частиц наполнителя, нм	№ рецептуры						
		Содержание наполнителей, мас. ч.						
		1	2	3	4	5	6	7
Аэросил	5 - 20	20	30	40	-	20	-	20
Белая сажа	25 - 40	-	-	-	40	20	-	-
TiO ₂ пигментный	200 - 500	-	-	-	-	-	50	30

Таблица 2

**Свойства экспериментальных образцов резин на основе кремнийорганического
лестничного высокомолекулярного блок-сополимера**

Наименование показателя	№ рецептуры						
	1	2	3	4	5	6	7
Условная прочность при растяжении, МПа	3,8	4,3	4,4	3,9	4,0	2,8	3,4
Относительное удлинение при разрыве, %	150	140	110	120	120	160	130
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	4	3	3	4	4	5	5
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	65	68	67	68	60	63
Время остаточного горения образца, с	15	14	13	14	13	13	14
Время остаточного тления образца, с	0						
Классификация образца по ОСТ 1 90094-79	самозатухающий						

Из анализа показателей таблиц 1-2, следует, что наилучшими упруго-деформационными свойствами обладают композиции, содержащие в качестве наполнителя аэросил. Белая сажа и диоксид титана дают меньший усиливающий эффект, чем аэросил. Это, вероятно, объясняется дисперсным составом и структурой наполнителей, что определяет характер образованных ими связей с каучуком.

В качестве вулканизирующего агента применялся дифенилгуанидин вместо органических пероксидов, традиционно используемых для основных

типов силоксановых эластомеров. Выбор ДФГ в качестве вулканизирующего агента был сделан из-за наличия большого количества гидроксильных групп в основной цепи кремнийорганического блоксополимера.

Следует отметить, что процессы смешения и вулканизации резин на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блоксополимера имеют ряд принципиальных отличий от соответствующих технологий для резин на основе каучуков специального назначения, в том числе силоксановых.

Так, при проведении смешения после введения в каучук дисперсных наполнителей и антиструктурирующей добавки, необходимо проведение дополнительной термообработки. Вулканизирующий агент можно вводить только после охлаждения смеси и ее длительной вылежки. Это позволяет сформировать оптимальную для данного типа полимера структуру вулканизационной сетки

Помимо обычного процесса вулканизации, следует выдерживать полуфабрикат резиновой смеси в свободном состоянии при температуре более 200 °С в течении 2–3 суток. Таким образом, вторая стадия вулканизации (термостатирование) проводится в другом температурно-временном интервале в отличие от серийных технических резин, в том числе на основе высокомолекулярных силоксановых каучуков.

Известно, что силоксановые резины массового ассортимента являются горючими материалами. В этой связи представляло интерес оценить горючесть силоксановых резин на основе каучука другого химического строения – кремнийорганического лестничного полимера.

Проведенные испытания на горючесть показали, что исследуемые резины на основе кремнийорганического блок-сополимера, являются самозатухающим материалом по классификации АП-25. Важно указать, что это достигается без добавления в композицию модифицирующих добавок (антипиренов). Пониженная горючесть резин на основе

кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера, связана, вероятно, с его химическим строением, конфигурацией и конформацией макромолекул. В процессе синтеза формируется сложная разветвленная макроструктура блок-сополимера. Подобные структуры полимерной цепи были обнаружены при исследовании лестничных полимеров других химических классов, таких как жидкокристаллические полимеры и полиэфирэфиркетоны [24]. По-видимому, при горении эластомеров из силоксанового лестничного высокомолекулярного блок-сополимера имеет место интенсивное образование коксообразующих веществ. Образование кокса при горении, вероятно, способствует предотвращению последующего распространения пламени.

Структура резин изучалась методом электронной микроскопии. Микроснимок поверхности среза образца резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера при 1000-кратном увеличении представлен на рис.1.

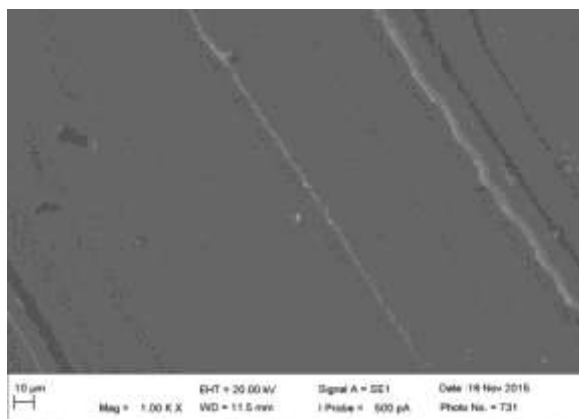


Рис. 1 – Микроструктура среза резины на основе кремнийорганического блок-сополимера при увеличении $\times 1000$ (полосы на срезе – следы от ножа)

Из рисунка 1 видно, что структура резины однородная, компоненты распределены равномерно и отсутствуют агломераты частиц дисперсного наполнителя в эластомерной матрице.

В таблице 3 приведены свойства резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера после длительной выдержки при высоких температурах.

Таблица 3

Результаты испытаний образцов резины (рецептура 3) на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера после ускоренного теплового старения

Условия ускоренного теплового старения	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость, усл. ед. Шор А
Исходная резина	4,4	110	68
Воздух / 300°C / 168 ч	5,6	160	60
Воздух / 300°C / 336 ч	5,0	90	71
Воздух / 350°C / 24 ч	5,8	110	64
Воздух / 350°C / 48 ч	5,0	60	82
Воздух / 350°C / 72 ч	4,6	30	93

Из данных таблицы 3 следует, что резина не теряет свои упруго-деформационные характеристики после длительной выдержки при высоких температурах: в течение 2 недель (336 ч) при температуре 300 °С; в течение 3 суток (72 ч) при температуре 350 °С. Полученные результаты подтверждают ее работоспособность в указанных условиях. Рост прочностных показателей при одновременном снижении относительного удлинения, вероятно, связан с проходящими в процессе термического старения процессами структурирования эластомера. При этом тепловое старение сопровождается ростом показателя твердости резины.

На рисунках 2 и 3 показаны результаты ТГА резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера при нагревании в среде воздуха и аргона. Тип газа выбирался с целью моделирования условий окисления с учетом возможного характера работы деталей из резины на основе кремнийорганического блок-сополимера.

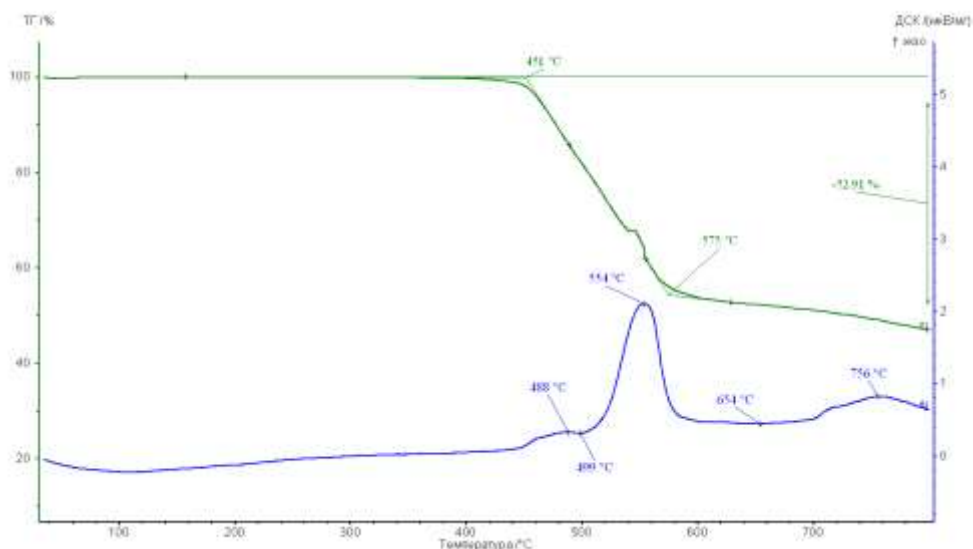


Рис. 2 – ТГ-кривая резины в среде воздуха

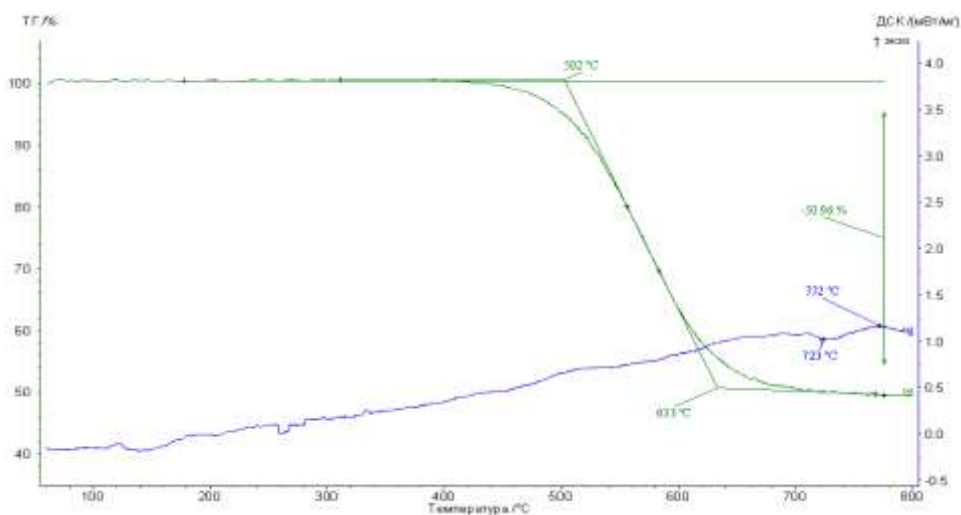


Рис.3 – ТГ-кривая резины в среде инертного газа (аргон)

Из анализа ТГА резины на основе кремнийорганического лестничного высокомолекулярного блок-сополимера видно, что:

- при нагревании, как на воздухе, так и в инертной среде начало разложения резины имеет место при температурах более 400 °С (400÷420 °С);
- в среде аргона процесс деструкции образца резины протекает плавно; благодаря этому экстраполированное начало падения кривой в среде аргона имеет более высокие значения температуры порядка 500 °С. Это можно объяснить отсутствием окисления резины в инертной среде.

Результаты сопоставления свойств разработанной резины с отечественными и зарубежными аналогами приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что резина разработки ФГУП «ВИАМ» не уступает аналогам, обладает улучшенным комплексом свойств, прежде всего морозостойкостью и теплостойкостью.

Таблица 4

Квоты превосходства резины разработки ФГУП «ВИАМ»

Наименование свойства, НД	Резина разработки ФГУП «ВИАМ»	5ф-13 (Россия)	SE (США)	Квоты превосходства, %	
				5ф-13	SE
Условная прочность при растяжении, МПа	4,3	3,5	5,0	23	-
Относительное удлинение при разрыве,	140	100	70	40	100
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при минус 50 °С	0,41	0,20	0,20	105	105
Остаточная деформация после 20 % сжатия после выдержки при 250 °С в течение 24 ч, %	62	45	50	-	-
Группа горючести	2	3	-	На 1	-
Грибостойкость, баллы (по 6-балльной шкале)	1	4	-	На 3	-

Выводы

В результате проведенных исследований разработана рецептура резины на основе высокомолекулярного кремнийорганического блок-сополимера лестничного строения. Определен компонентный состав, проведены комплексные исследования структуры и свойств резины. Выявлена особенность резины разработки ФГУП «ВИАМ» – наряду с улучшенным комплексом упруго-деформационных характеристик она дополнительно является самозатухающей. При этом результат достигается без добавления в композицию специальных модификаторов (антипиренов). Это объясняется лестничной структурой полимерной матрицы и активным образованием кокса при воздействии высоких температур. Подтверждена работоспособность резины разработки ФГУП «ВИАМ» при экстремально высоких температурах (500 °С кратковременно).

Литература

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
3. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций //Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
6. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник / Под общей редакцией Голубева А.И., Кондакова Л.А. М.: Машиностроение, 1986. 464 с.
7. Наумов И.С., Петрова А.П., Чайкун А.М. Резины уплотнительного назначения и снижение их горючести //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №5. С. 28–35.
8. Наумов И.С. Уплотнительные резины пониженной горючести: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2016. 118 с.
9. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 53–55.
10. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия. 1980. 269 с.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34) С. 18. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

12. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е издание. СПб.: Научные основы и технологии. 2016. 820 с.

13. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 13.12.2018).

14. Нурмухаметова А.Н. Способы получения нанодисперсных наполнителей / А.Н. Нурмухаметова, Л.А. Зенитова // Тез. докл. XII Международн. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - IV Кирпичниковские чтения». Казань. 2008. С. 120.

15. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: ООО «Техинформ». 2012. 1385 с.

16. Горение, деструкция и стабилизация полимеров /Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 422 с.

17. Clough R.L. Aging Effects on Fire-Retardant Additives in Polymers //Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1983. V. 21. P. 767–780.

18. Горючесть и дымообразующая способность полимерных материалов авиационного назначения / Под ред. Р.Е. Шалина, Б.И. Паншина. М.: ВИАМ. 1986. 104 с.

19. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Скрылев Н.С. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов для внешнего контура авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 56–59.

20. Авиационные правила. Гл. 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории. 3-е изд. М.: ОАО Авиаиздат. 2009. 274 с.

21. ГОСТ Р 57924–2017. Композиты полимерные. Метод определения горючести полимерных материалов для авиационной техники. М.: Стандартиформ, 2017. 19 с.

22. Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Российские и международные стандарты на методы испытаний резин, сырых резиновых смесей и высокомолекулярных каучуков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 11. С. 4–13.

23. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 632 с.

24. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е издание. СПб.: Научные основы и технологии. 2016. 820 с.

УДК 614.841.345:629.7.042.2

Методы оценки пожароопасности тепло-огнезащитных материалов

Барботько С.Л.¹, к.т.н.; Вольный О.С.¹; Боченков М.М.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

Рассмотрены основные используемые методы для оценки характеристик пожарной опасности и эффективности огнезащитного действия тепло- и огнезащитных материалов авиационного назначения.

Ключевые слова:

пожарная опасность, методы испытаний, горючесть, огнестойкость, огнестойкость, дымообразование, токсичность.

Введение

Одной из основных задач, связанных с созданием и эксплуатацией различных объектов, является обеспечение пожарной безопасности, как самих объектов, так и людей эксплуатирующих их, находящихся в них или непосредственной близости. С этой целью для каждого типа объекта (здания, сооружения, транспортные средства и т. д.) имеются специальные нормы, описывающие предельно допустимые характеристики, которым эти объекты должны соответствовать. Эти нормы различаются как от страны, так и вида (области применения) объекта. Эти различия вызваны как историческими условиями развития нормативных документов, так и непосредственно видом самого объекта и его потенциальной опасностью для окружающих.

Процесс горения является очень сложным, и существует целый ряд различных опасных факторов, представляющих опасность при возникновении или развитии пожара. Прежде всего, это следующие непосредственные факторы: повышенные температуры окружающей среды и предметов, наличие непосредственно открытого пламени, тепловой поток от пламени, снижение концентрации кислорода в воздушной среде, выделение токсичных продуктов горения. Но есть еще и опосредованные факторы: горение как правило в той или иной мере сопровождается наличием дыма, снижающего видимость и затрудняющего ориентацию людей в пространстве; повышенные температуры и воздействие открытого пламени приводят к разрушению материалов и снижают прочность несущих конструкций; в процессе горения возможно разрушение или повреждение находящихся в области горения или расположенных поблизости различных магистралей (тепло-, водо-, газо- или электроснабжения), отказ которых несет свои специфические опасности для других объектов, людей и экологии.

В связи с этим, наиболее распространенными критериями оценки пожарной опасности материалов и конструктивных элементов, используемых для изготовления объектов, являются следующие: способность загораться от

источников воспламенения (открытое пламя, нагретое тело, тепловой поток, повышенная температура); распространять пламя по поверхности; самостоятельно затухать при удалении источника воспламенения или уменьшении интенсивности его воздействия; выделять при горении тепло, дым и токсичные вещества; сохранять целостность и/или работоспособность.

В связи с многообразием различных вариантов развития пожара, видов объектов, их значимостью, функциональным назначением материалов, узлов, элементов и самих изделий, существует огромное количество различных видов испытаний для оценки пожарной опасности. По различным оценкам в мире существует несколько тысяч различных нормативных документов (стандартов), описывающих методы испытаний на пожарную безопасность, различающихся условиями проведения испытаний, видом (размерами) образцов (объектов испытаний) или определяемыми характеристиками.

Для материалов авиационного назначения согласно требованиям авиационных норм [1–3] используются следующие методы испытаний: горючесть (способность материалов самостоятельно затухать при удалении источника воспламенения или иметь допустимую скорость распространения пламени – 4 метода испытаний), испытания на воспламеняемость подушек кресел, испытания панелей багажных отсеков на способность препятствовать распространению пламени, тепловыделение при горении, дымообразующая способность, воспламеняемость и распространение пламени при одновременном воздействии пламени и теплового потока, оценка стойкости к прогоранию. Эти методы испытаний, а также предъявляемые требования (предельно допустимые характеристики пожарной опасности) описаны непосредственно в тексте самих авиационных норм (Приложение F). Вид применяемых испытаний зависит как от типа и размера техники (транспортные, легкие, акробатические и очень легкие самолеты или вертолеты, аэростаты или иные типы воздушных судов), так и от функционального назначения, размера или места применения. Также, хотя

непосредственно в тексте авиационных норм не описываются методы испытаний и конкретные допустимые характеристики, к ряду материалов предъявляются требования по их огнестойкости или огнестойкости. Так, например, для герметиков требования по их пожаробезопасности не предъявляются, для уплотнительных эластомерных материалов (резин) основными требованиями являются либо ограничение скорости распространения пламени, либо способность к самостоятельному затуханию, для огне- и теплозащитных материалов – требования по их огнестойкости или огнестойкости.

Составленный Федеральной авиационной администрацией США (FAA) справочник по методам авиационных испытаний в настоящее время содержит 26 разделов по различным обязательным или рекомендованным методам огневых испытаний [4]. Хотя непосредственно в авиационные нормы не включены, но рядом авиастроительных корпораций в добровольном порядке дополнительно применяются нормы ограничивающие токсичность продуктов горения. Подробно комплекс методов испытаний, используемый для оценки пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения, а также основные влияющие факторы описаны в книге [5]. Комплекс проведенных исследований, посвященный повышению пожарной безопасности полимерных материалов авиационного назначения, описан в работе [6].

Для предотвращения распространения очага пожара из областей, в которых его возникновение наиболее вероятно, или может привести к наибольшему ущербу (пожароопасных зон), используются огнезащитные (огнепреграждающие) перегородки. В настоящее время такие перегородки в авиационной технике преимущественно изготавливаются из титана или стали толщиной около 0,5 мм. Такие конструкции сохраняют свою целостность при температурах до 1 500 °С и способны предотвратить проникновение продуктов горения в защищаемую область, однако, вследствие высокой

теплопроводности металла, не могут полностью предотвратить передачу тепла. Согласно выполненным расчетам [7], перепад температуры на таких огнезащитных перегородках составляет всего около 1 °С. Поэтому совместно с металлом желательное применение и теплозащитного (теплоизоляционного) материала. В последние годы рассматривается вопрос об изготовлении огнезащитных перегородок из полимерных композиционных (стекло- и углепластики) или металл-полимерных гибридных материалов. Однако при воздействии пламени и высоких температур такие структуры разрушаются (расслаиваются), выделяемые при их термодеструкции газообразные продукты могут воспламеняться способствуя дальнейшему распространению пламени, в том числе и в защищаемые объемы. Поэтому и при их применении также желательное применение дополнительных огнезащитных покрытий.

В зоне возможного возникновения огня могут располагаться различные коммуникации (топливо- и маслопроводы, электрические кабели и провода, электронное оборудование), которые должны сохранять свою работоспособность. Для этого их также необходимо защищать тепло-огнезащитными материалами (покрытиями).

Наиболее тяжелыми с точки зрения, как материального ущерба, так и гибели возможного количества потенциально выживающих при авиационных происшествиях людей, являются так называемые «внешние пожары», происходящие вследствие разлива и воспламенения углеводородного топлива. При таких пожарах возникает высоко интенсивный очаг горения [8–10], воздействующий на внешнюю обшивку воздушного судна. Для предотвращения сквозного прогорания листов обшивок и деформирования силового каркаса также целесообразно применение тепло-огнезащитных материалов.

Аналогичные вышеописанным задачи приходится решать и применительно к другим отраслям (строительство, судо- и кораблестроение, космонавтика, военная техника и др.).

Важность этого направления исследований отмечена в документах различных уровней [1, 11–13]. Данная работа выполнена в рамках реализации направления 2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов и неразрушающий контроль» раздел 2.2 «Квалификация и исследования материалов» Стратегических направлений развития материалов и технологий [14].

Сведения о методиках испытаний

Тепло- и огнезащитные материалы хотя и предназначены для защиты от воздействия опасных факторов пожара, сами также не должны являться дополнительными источниками опасных факторов. Как уже отмечалось, существует огромное количество методов огневых испытаний, которые различаются в зависимости от области применения [15–17]. В силу ограниченности возможного объема, в данной работе будут рассмотрены основные методы оценки пожарной опасности, применяемые в авиационной отрасли. Несмотря на одинаковость используемых терминов, методы испытаний, размеры образцов, условия воздействия и контролируемые параметры в различных стандартах могут существенно различаться. Вследствие этого непосредственное сопоставление получаемых результатов, как правило, некорректно.

Оценка горючести

Цель испытания – оценка способности материала самостоятельно затухать при удалении источника воспламенения. Метод испытания описан как непосредственно в тексте авиационных норм (АП-25 Приложение F, часть I), так и стандартах различного уровня (ОСТ 1 90094-79, ГОСТ Р 57924-2017). Испытания проводят при вертикальной ориентации образца. Размер образцов – 305x80 мм. Источник воспламенения – пламя лабораторной газовой горелки Бунзена или Торрилла. Контролируемые параметры – длина прогорания (мм), продолжительность остаточного (самостоятельного) горения (с), наличие и продолжительность горения

падающих капель (с). Внешний вид используемого оборудования приведен на рис. 1.



Рис. 1 – Внешний вид испытательного оборудования для оценки горючести материалов в соответствии с требованиями авиационных норм

Определение воспламеняемости и распространения пламени по поверхности тепло/звукоизоляционных материалов авиационного назначения

Цель испытания – оценка способности материала самостоятельно затухать при одновременном действии источника воспламенения и теплового потока. Метод испытания изложен в тексте авиационных норм (АП-25 Приложение F часть VI). Используемое оборудование практически идентично описанному в стандартах ГОСТ Р51032-97 и ГОСТ 30444-97, ISO 9239.2, ASTM E648, ASTM E970, за исключением применённой горелки для воспламенения образца. Величина испытываемых образцов и режим настройки оборудования по величине теплового потока на образец также отличаются. Внешний вид используемого оборудования приведен на рис. 2. Используемый размер образцов 584×318 мм. Образец подвергается воздействию источника воспламенения – газовая горелка Вентури, тепловой поток на образец в зоне воздействия пламени составляет 17 кВт/м². Контролируемые параметры – длина распространения пламени (волны горения), (мм) и продолжительность остаточного горения после удаления источника воспламенения (с).



Рис. 2 – Внешний вид испытательной камеры для оценки воспламеняемости матов тепловой изоляции воздушного судна

Оценка дымообразующей способности

В случае наличия большой площади поверхности тепло-огнезащитного покрытия в обитаемой зоне, кроме определения способности к самостоятельному погасанию, также целесообразно определять и оптическую плотность дыма. Оптическая плотность дыма материалов авиационного назначения, а также изоляции электрических проводов проводится в соответствии с ГОСТ 24632-81. Используемое оборудование, режимы испытаний и определяемые характеристики аналогичны описанным в зарубежных стандартах ASTM E662, ASTM F814. Непосредственное сопоставление результатов испытаний на дымообразование по ГОСТ 24632-81 с данными получаемыми по ГОСТ 12.1.044-89 п.4.18 некорректно. Для испытаний используются образцы размерами 75×75 мм. Испытания проводят при вертикальной ориентации образцов в двух режимах испытаний: при падающем тепловом потоке на образец 25 кВт/м² (так называемый режим испытания «тление» или «пиролиз») и при одновременном воздействии теплового потока той же интенсивности и пламени газовой горелки (режим испытания «горение»). Внешний вид используемого оборудования приведен на рис. 3. Контролируемые

параметры – оптическая плотность дыма через 4 минуты (D4 или D240). Также возможна фиксация оптической плотности в другие отрезки времени (например, через 1,5 или 2 минуты, а также максимальная оптическая плотность дыма достигаемая в процессе испытания).



Рис. 3 – Внешний вид испытательного оборудования (дымовая камера) для определения дымообразующей способности полимерных материалов

Оценка токсичности продуктов горения

В принципе определение токсичности возможно на основе определения смертности лабораторных животных, однако в последние годы преимущественное развитие получил метод, основанный на измерении концентраций основных газов в продуктах горения. В ВИАМ используется метод, описанный в ММ 1.595-20-441-2012. Данный метод аналогичен применяемым в зарубежных корпорациях Boeing (BSS 7239) и Airbus (AITM 3.0005). Метод основан на отборе газов при проведении испытаний на дымообразование и определении их концентраций при помощи газоанализаторных трубок. При испытаниях определяются концентрации газов HF, HCl, HCN, NO_x (NO+NO₂), (SO₂+H₂S), CO, а также CO₂ и O₂,

возможно определение и иных видов газов в случае наличия газоанализаторных трубок соответствующей номенклатуры.

Оценка огнестойкости и огнестойкости

Под термином «огнестойкость» в зависимости от области применения материалов (конструкций) может пониматься сохранение различных свойств: несущая способность (R), целостность (E), теплоизолирующая способность (I), пропускаемый тепловой поток (W), дымогазопроницаемость (S). Цифра при индексе показывает время в минутах при которой сохраняется данная характеристика при режиме испытаний имитирующих стандартный пожар.

Однако в авиационной отрасли, как правило, понимают сохранение целостности (для огнезащитных перегородок) и работоспособности (для трубопроводов, электрокабелей и др.) при воздействии пламени горелки с температурой 1100 °С в течение 5 минут («огнестойкость») или 15 минут («огнестойкость»). При испытаниях, согласно рекомендациям FAA используются специальные керосиновые горелки. Однако в ряде случаев возможно и применение и иных источников воспламенения, в частности специальной газовой горелки (рис. 4).



Рис. 4 – Внешний вид оборудования для оценки огнестойкости и огнестойкости

В ВИАМ в течение нескольких лет было разработано несколько различных лабораторных методов испытаний, позволяющих на образцах (плоских, трубчатых) сравнительно небольшого размера оценивать огнезащитную эффективность покрытий.

В 2017 году был разработан новый метод испытаний, приближенный к зарубежным аналогам и использующий образцы большего размера. Согласно СТО 1-595-20-532-2017 возможно 3 основных варианта метода испытаний (вынужденная конвекция, естественная конвекция, с теплоизолированной тыльной стороной). При испытаниях используется многорожковая газовая горелка специальной конструкции (стандарт ISO 2685), обеспечивающая создание широкого пламени ($\varnothing 150$ мм) с температурой 1100 ± 50 °С по всему фронту. Используемый размер образцов составляет 250×250 или 300×300 мм. Испытания проводят при горизонтальном положении образца и воздействии пламени снизу. При испытаниях контролируют температуру тыльной стороны поверхности образца, температуру на расстоянии 100 мм над поверхностью образца, а также время потери целостности и/или возникновения пламени на тыльной стороне образца.

При огневом испытании может происходить термодеструкция и изменение геометрических размеров (вспучивание и выгорание) образца. Вследствие этого теплопередача сопровождается массопереносом, происходящем, в зависимости от места расположения теплозащитного покрытия, во встречном или попутном направлении. Поэтому оценка эффективности действия деструктурирующих теплоогнезащитных покрытий путем измерения теплопроводности некорректна. Использование описанного метода испытаний является основным при оценке работоспособности (эффективности действия) тепло-огнезащитных материалов.

Выводы

Рассмотрены основные методы огневых испытаний для оценки пожарной опасности тепло- и огнезащитных материалов авиационного назначения: горючесть, воспламеняемость и распространение пламени при воздействии теплового потока, дымообразующая способность, токсичность продуктов горения и огнестойкость. Дано краткое описание каждого из рассмотренных методов.

Описанный метод оценки огнестойкости с применением газовой горелки обеспечивает возможность оценки эффективности работы тепло- и огнезащитных материалов и покрытий.

Литература

1. Авиационные правила. Часть 25. Нормы лётной годности самолётов транспортной категории. Межгосударственный авиационный комитет. Редакция 5 с поправками 1 - 8. ОАО «Авиаиздат». 2015. 291 с.
2. Federal Regulations. Part 25 – Airworthiness Standards: Transport Category Airplanes. <http://www.ecfr.gov> (ссылка на 1 августа 2019 г.)
3. Certification Specifications and Acceptable Means of Compliance for Large Aeroplanes. CS-25. Amendment 15. 21 July 2014. 921 p.
4. Aircraft Materials Fire Test Handbook // <http://www.fire.tc.faa.gov/handbook.stm> (ссылка на 1 августа 2019 г.)
5. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности. Под общей редакцией академика РАН Е.Н. Каблова – М.: ВИАМ, 2018.– 424 с.
6. Барботько С.Л. Пожаробезопасность полимерных материалов авиационного назначения и конструктивных элементов на их основе. Автореферат дисс. ... док. техн. наук. М.: ВИАМ, 2019. 47 с.

7. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчёт температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №7. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.

8. Терехнёв В.В., Артемьев Н.С., Грачев В.А. Транспорт: наземный, морской, речной, воздушный, метро. Противопожарная защита и тушение пожаров. Книга 6. — М.: Пожнаука, 2007. — 383 с.

9. Джафаров М.А. и др. Обеспечение пожарной безопасности на аэродромах гражданской авиации / Джафаров М.А., Лозовой Н.Ф., Луценко В.И., Федоров В.К. — М.: Транспорт, 1987. — 263 с.

10. Предварительный отчет по результатам расследования авиационного происшествия самолета RRJ-95B RA-89098 / Межгосударственный авиационный комитет. Комиссия по расследованию авиационных происшествий // 14 июня 2019 г. 104 с. URL: <http://www.mak-iac.org> (дата обращения: 20.06.2019).

11. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» /123-ФЗ от 22.07.2008 в редакции 2019 года // URL: <http://www.consultant.ru> (дата обращения: 1.08.2019).

12. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.

13. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С.3–8.

14. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.

15. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Луценко А.Н., Шуркова Е.Н. Сопоставление методов оценки пожарной опасности

полимерных материалов в различных отраслях транспорта и промышленности // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №1. С. 2–9.

16. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Луценко А.Н., Шуркова Е.Н. Сопоставление методов оценки пожарной опасности полимерных материалов в различных отраслях транспорта и промышленности // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. № 2. С. 2–9.

17. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Сопоставление описанных в отечественных государственных стандартах методов оценки горючести текстильных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 5. С. 30–41.

УДК 665.939.57

Хлорированный синтетический полиизопрен в клеях для крепления резины к металлу в процессе вулканизации

Люсова Л.Р.¹, д.т.н.; Зуев А.А.¹, к.т.н.;

Борейко Н.П.², д.т.н.

luslr@mail.ru;

antonzuev76@gmail.com;

boreicko.natalya@yandex.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (г. Москва)*

² *Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (г. Санкт-Петербург)*

Аннотация:

На основании изучения предоставленного НИИСК имени С.В. Лебедева хлорированного синтетического полиизопрена и сравнения его свойств с импортным хлорированным каучуком путем анализа физико-химических, технологических и адгезионных характеристик даны рекомендации производителям хлоркаучуков и их потребителям по улучшению потребительских свойств материалов на их основе.

Ключевые слова:

клеи, адгезия, прочность связи, хлоркаучук, хлорированный изопреновый каучук, соединение резина – металл, промоторы адгезии.

Разработка и синтез новых материалов, в том числе адгезионноактивных – процесс долгосрочный и дорогостоящий, а наблюдающаяся в России с конца прошлого столетия тенденция уменьшения разработки и промышленного выпуска новых полимеров диктует необходимость использования принципиально нового подхода к их созданию. Поэтому большой интерес представляют высокогалогенированные полимеры, содержащие 63–67% связанного хлора, обладающие уникальным комплексом свойств, что дает возможность получать совершенно новые материалы на основе существующих крупнотоннажных диеновых эластомеров. Они находят свое применение в самых различных областях промышленности и народного хозяйства, на их основе изготавливаются различные материалы, в том числе и стратегического назначения, к которым можно отнести клеи, покрытия, лаки, краски, грунтовки, предназначенные для защиты металлических конструкций от вредных факторов окружающей среды [1]. Одной из важнейших областей применения хлорированных каучуков являются клеи для крепления резин к металлу в процессе вулканизации.

В 40-х годах прошлого века в Советском Союзе на Ерхимзаводе НПО «Наирит» был отработан синтез и запущено опытное производство хлорированного полихлоропрена (хлорнаирита), аналога импортного хлорированного натурального каучука. Над изучением структуры и свойств отечественного продукта активно работали в МИТХТ имени М.В. Ломоносова на кафедре ХТПЭ имени Ф.Ф. Кошелева. Однако после распада Советского Союза весь имеющийся на рынке хлорированный каучук – импортный.

В условиях сложившейся геополитической обстановки, постоянно вводимых санкций, в том числе на импорт и экспорт различных категорий товаров, в НИИСК имени С.В. Лебедева в г. Санкт-Петербург была

разработана технология получения хлорированного каучука на основе отечественного СКИ-3.

Целью работы являлось исследование возможности замены импортного хлоркаучука отечественным на основании всестороннего изучения предоставленного НИИСК имени С.В. Лебедева хлорированного синтетического полиизопрена и сравнения его свойств с импортным хлорированным каучуком путем анализа физико-химических, технологических и адгезионных характеристик, что позволит в дальнейшем разработать конкурентоспособные адгезионные композиции для крепления резины к металлу в процессе вулканизации на основе отечественного сырья, не уступающие по свойствам клеям на основе импортного хлоркаучука.

На сегодняшний день единственным представленным на рынке хлорированным каучуком является импортный Pergut различных марок. На основании данных, представленных производителем, в качестве сравнения были выбраны Pergut S20, Pergut S40, Pergut S90, заявленные как клеевые.

Сравнение адгезионных свойств проводили, определяя прочность клеевых соединений резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с металлом (ГОСТ 209-75), полученных в процессе вулканизации, где в качестве клея выступали модельные растворы (20%) в этилацетате вышеперечисленных хлорированных каучуков марок Pergut и хлорированных СКИ-3 и СКИ-5 (ХСКИ), предоставленных НИИСК имени С.В. Лебедева. Результаты испытаний прочности связи резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с металлом представлены на рисунке 1.

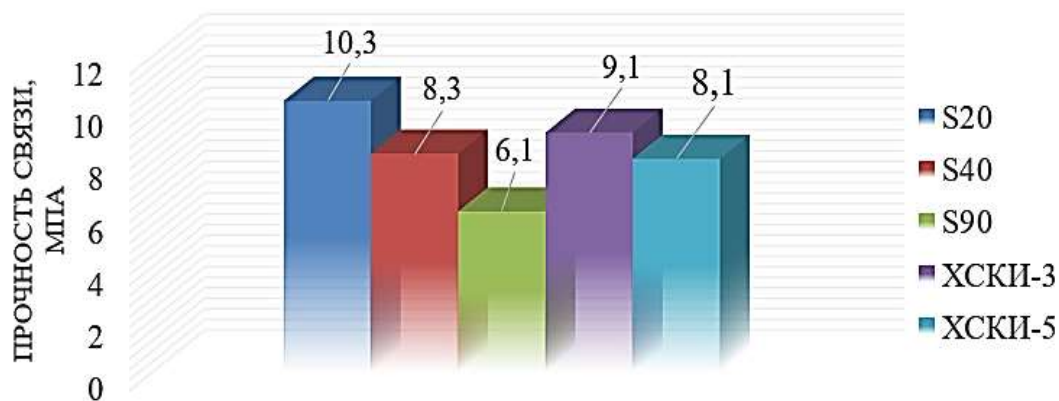


Рис. 1 – Влияние типа хлорированного каучука на прочностях связи резина – металл

Поскольку максимальное значение прочности связи показал Pergut S20, во всех дальнейших исследованиях в качестве сравнения с хлорированным синтетическим полиизопреном использовали именно этот полимер. Выбор в качестве эластомерной основы бутадиен-нитрильного каучука обоснован высокими показателями прочности связи [2].

Несмотря на то, что хлорированные каучуки известны достаточно давно, их физико-химические свойства изучены недостаточно и касались, главным образом, хлорнаирита. Исходя из известных данных о влиянии структуры хлоркаучука на его свойства, по большей части адгезионные, были использованы современные методы исследования полимерных материалов, позволяющие установить связь структуры хлоркаучука с его адгезионными характеристиками.

Одним из наиболее важных свойств хлорированных каучуков является термостабильность, что особенно важно, поскольку они используются в качестве основы клеев для крепления резины к металлу в процессе вулканизации. Целесообразно было сравнить поведение исследуемых хлорированных каучуков при температурных воздействиях (рисунок 2).

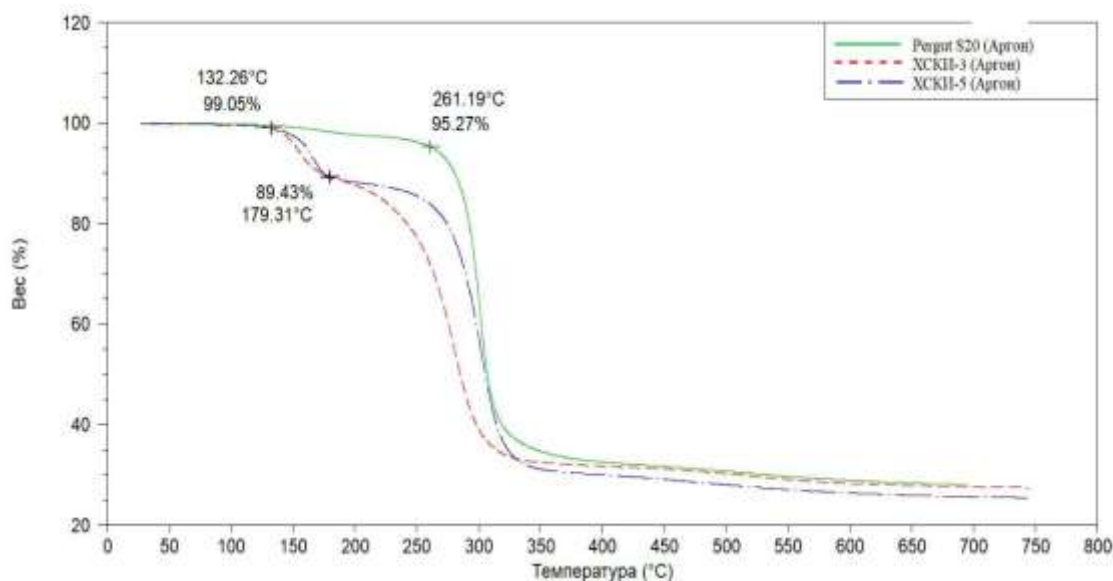


Рис. 2 – Термограмма Pergut S20, ХСКИ-3, ХСКИ-5

Из представленной на рисунке 2 термограммы можно сделать вывод, что Pergut S20 является термостабильным полимером, для которого характерна «простая» кривая зависимости потери массы от температуры. До достижения 270 °C происходит незначительная потеря массы (до 5%), связанная с процессом дегидрохлорирования, характерным для всех хлорированных полимеров, после чего наблюдается деградация полимера. Кривые, относящиеся к хлорированным синтетическим полиизопренам, имеют 2 участка: потеря массы около 10% в области 130–170 °C на фоне протекающего дегидрохлорирования и полная деградация полимера, которая происходит также в диапазоне 250–270 °C.

С помощью ИК-спектроскопии показано, что спектры отечественного и импортного хлорированных каучуков практически идентичны. В то же время имеет место различная интенсивность полос поглощения в области 760–800 см⁻¹. Существенно, что после термостатирования образцов при 150 °C в течение 30 минут различия в ИК-спектрах исчезают, что свидетельствует о наличии в хлорированном синтетическом полиизопрене посторонних примесей. Для их идентификации произвели отбор проб летучих веществ в процессе термостатирования ХСКИ-3, которые исследовали методом газовой хроматографии (рисунок 3).

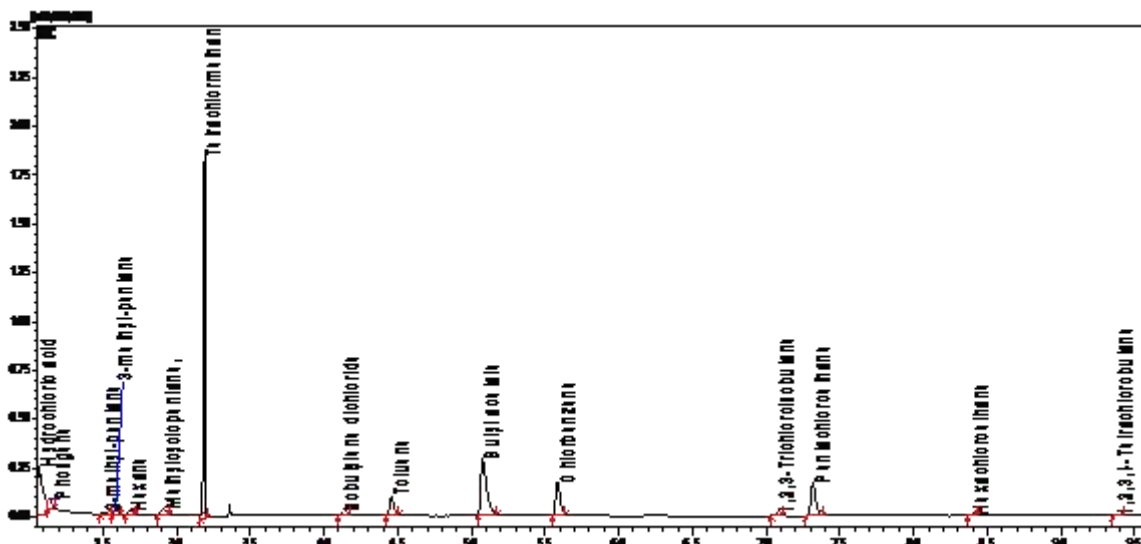


Рис. 3 – Хроматограмма летучей фазы термостатированного ХСКИ-3

Показано, что основным летучим соединением является четыреххлористый углерод, а также присутствуют различные алифатические и ароматические соединения (таблица 1).

Большое количество четыреххлористого углерода можно связать с невозможностью его полного удаления в процессе синтеза, предположительно, из-за его абсорбции на хлоркаучуке. Остальные соединения, вероятней всего, являются остатками противостарителей, которыми заправляют синтетические каучуки. На основании проделанных исследований сделан вывод о необходимости корректировки технологической схемы хлорирования полиизопрена, связанной с изменением процесса выделения готового продукта или сменой растворителя.

При проведении всех дальнейших исследований применяли очищенный от ЧХУ ХСКИ-3. Показано, что прочность связи резинометаллических образцов, полученная с помощью клеев на основе очищенного ХСКИ составила 10,5 МПа, что находится на уровне показателей клеев из импортного Pergut S20.

Состав летучей фазы термостатированного ХСКИ-3

№	Соединение
1	Хлороводород
2	Фосген
3	2-метилпентан
4	3-метилпентан
5	Гексан
6	Метилциклопентан
7	Четыреххлористый углерод
8	Дихлоризобутилен
9	Толуол
10	Бутилацетат
11	Хлорбензол
12	1,2,3-трихлоризобутан
13	Пентахлорэтан
14	Гексахлорэтан
15	1,2,3,4-Тетрахлорбутан

Нами была впервые построена диаграмма растворимости для хлорированного синтетического полиизопрена, охватывающая не только индивидуальные органические растворители, но и их бинарные системы (рисунок 4).

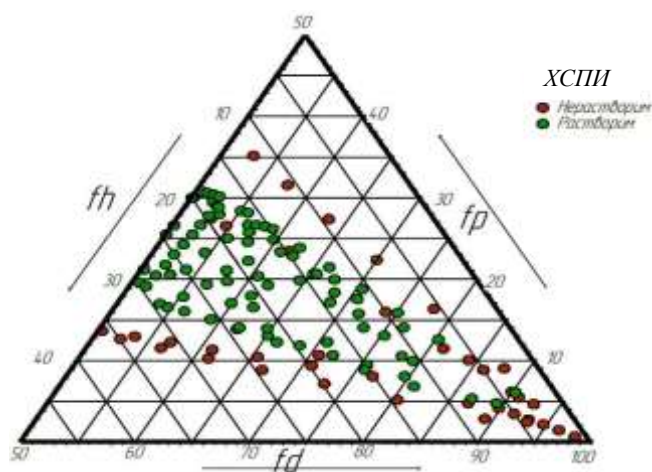


Рис. 4 – Диаграмма растворимости ХСПИ

На диаграмме можно выделить область, в которой происходит растворение полимера, и если растворитель или бинарная система растворителей по своим параметрам входят в эту пространственную область, то будет происходить растворение. Это позволяет, не прибегая к громоздким экспериментам, определить растворяющую способность растворителя или системы растворителей, что открывает множество возможностей ее применения [3].

Известно, что для повышения эксплуатационных свойств клеевых соединений на основе хлорированных каучуков требуется применение специальных агентов, способствующих не только улучшению адгезионных характеристик, но и теплостойкости, стойкости к набуханию в агрессивных средах, динамической выносливости и др. В проведенных ранее на кафедре ХТПЭ работах было показано, что эффективными модификаторами полифункционального действия в клеях на основе хлорнаирита являются разлагающиеся с выделением п-динитрозобензола хиноловые эфиры, введение которых в клеи приводит к структурированию клеевой пленки и совулканизации ее с резиной [4]. Действие хиноловых эфиров в клеях на основе хлорированного синтетического полиизопрена не изучалось.

Важным фактором применения клеев в промышленности является термостабильность адгезионных соединений на их основе. На рисунке 5 представлена зависимость прочности связи и термостабильности адгезионных соединений резины со сталью от содержания ЭХ-1 в клее из ХСКИ-3.

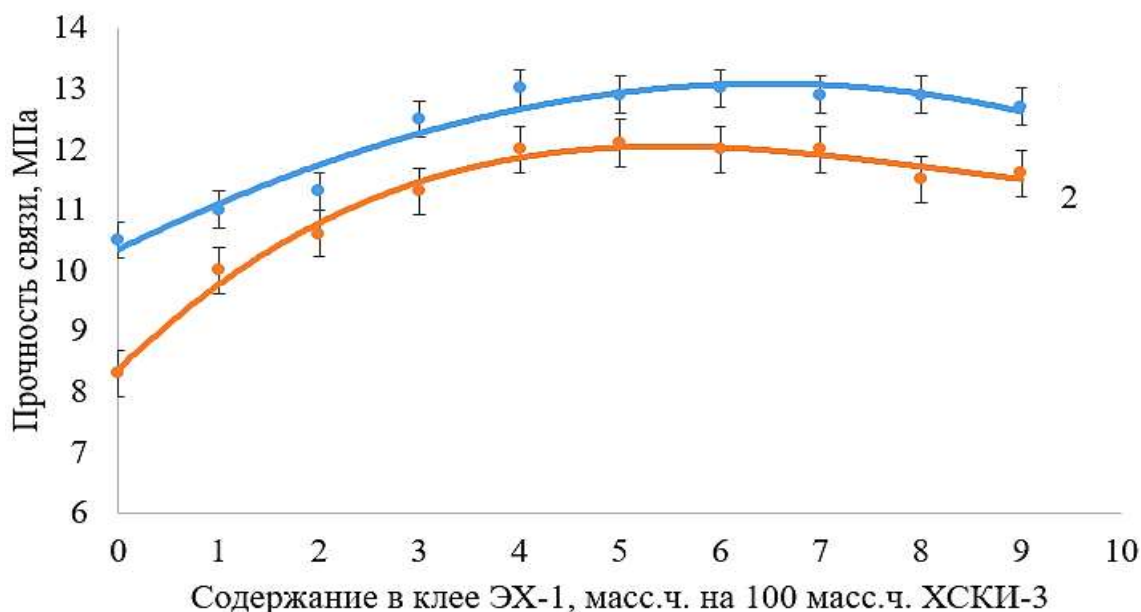


Рис. 5 – Зависимость прочности связи резины – металл от содержания ЭХ-1 в клею: 1 – исходный, 2 – термостатированный в течение 72 часов при 100 °C

С увеличением содержания хинолового эфира ЭХ-1 до 5 массовых частей на 100 массовых частей хлорированного синтетического полиизопрена происходило увеличение прочности связи адгезионного соединения на 20–30% и наблюдалось разрушение образцов исключительно по массиву резины. Следует отметить, что в отсутствие хинолового эфира разрушение клеевых соединений носило смешанный характер: 70% – по массиву резины, 30% – по границе раздела клеевая пленка – резина.

Данные по температуростойкости резино-металлических соединений (рисунок 6) позволяют заключить, что введение хинолового эфира повышает прочность связи при повышенных температурах. Введение 5 массовых частей хинолового эфира ЭХ-1 на 100 массовых частей ХСКИ-3 в 2 раза увеличивало прочность связи резина-металл при температуре испытания 120 °C, что свидетельствует об образовании химических связей на границе раздела клеевая пленка – резина и косвенно подтверждается характером разрушения резино-металлических образцов по массиву резины.

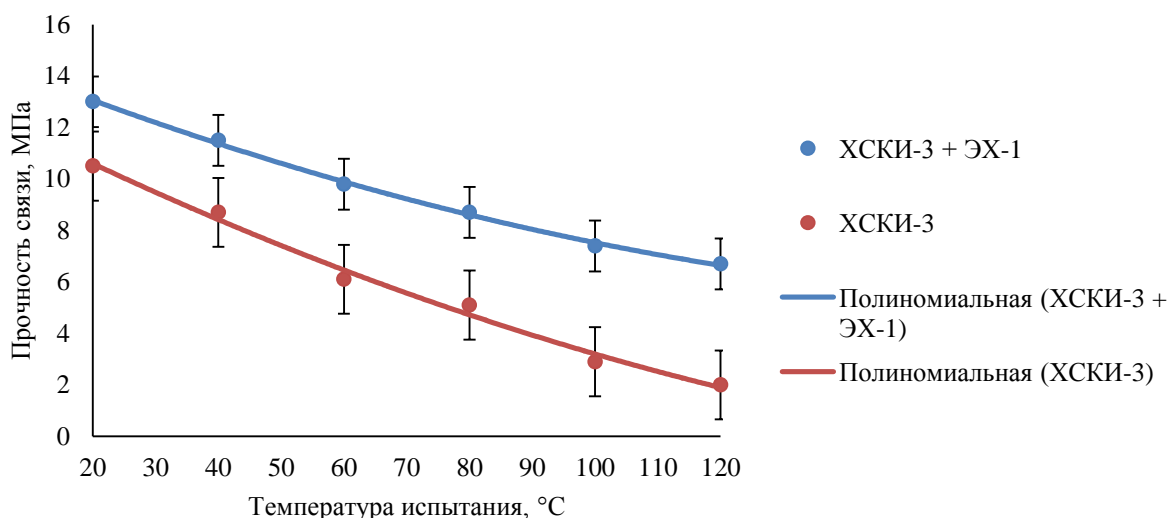


Рис. 6 – Зависимость прочности связи резина – металл от температуры испытания клеевых соединений

Промотирующее действие хиноловых эфиров обусловлено химическими реакциями, протекающими в клеевой пленке между полимером адгезива и хиноловым эфиром, приводящими к росту когезионной прочности клеевой пленки за счет ее структурирования, а также углублением процесса совулканизации адгезива с эластомерной основой резиновой смеси.

Таким образом, показана возможность использования отечественного хлорированного синтетического полиизопрена в клеях для крепления резины к металлу в процессе вулканизации, не уступающих по свойствам клеям на основе импортных хлоркаучуков.

Литература

1. Малышева М.А. Клеевые композиции на основе хлорированных полиизопренов / М.А. Малышева и др. // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №8. С. 7–12.
2. Берлин, А.А. Об образовании солевых групп при взаимодействии поливинилхлорида с нитрильным и метилвинилпиридиновым каучуками / А.А. Берлин и др. // Высокомогл. соед. – 1964. – Т. 6, № 9. – С. 1684–1688.

3. Наумова, Ю.А. Тополого-графовые принципы исследования динамики формирования адгезионных соединений при использовании смесевых растворителей / Ю.А. Наумова, И.М. Агаянц, Л.Р. Люсова // 1 Всероссийская конференция по каучуку и резине. Тез. докл. – Москва, 2002.

4. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.06. Москва, 2007. 261 с.

УДК 621.792

Особенности применения ленточного герметика для обеспечения герметичности длинномерных конструктивных элементов

Краснов Л.Л.¹, к.т.н.; Кирина З.В.¹; Венедиктова М.А.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

Приведено краткое описание процесса изготовления ленточного герметика. Определены физико-механические свойства ленточного герметика, исследована зависимость способа формирования стыка ленточного герметика при сборке герметизируемых отсеков. Определена относительная и остаточная деформация ленточного герметика. Проведена оценка степени прилегания герметика к сопрягаемым поверхностям в различных сочетаниях материалов: «алюминий–ПКМ» с однорядным и двухрядным болтовыми креплениями, «алюминий–органическое стекло» с двухрядным болтовым соединением.

Ключевые слова:

ленточный герметик, кремнийорганический эластомер, гидрофобизирующая жидкость, физико-механические свойства, относительная деформация сжатия, болтовое соединение.

Введение

В ряде случаев, для обеспечения герметичности в соединениях деталей машин применяют герметизирующие материалы или герметики. Основные требования, предъявляемые к указанным материалам -эластичность, высокая прочность и низкая остаточная деформация. В зависимости от типа применяемого полимера герметики подразделяются на вулканизирующиеся (отверждающиеся) и невысыхающие (нетвердеющие), представляющие собой пасты или мастики [1–14].

При применении герметизирующих материалов для уплотнения длинномерных нерегламентированных зазоров возникают значительные технологические трудности. Как вулканизирующие, так и невысыхающие герметики, не способны обеспечить равномерность уплотнения, ввиду неравномерности прохождения вулканизационных или реологических процессов при их нанесении на рабочие поверхности значительной протяженности. Применение для этой цели резин приводит к большим технологическим сложностям при изготовлении длинномерных эластомерных заготовок.

Для ликвидации указанных недостатков перспективным представляется применение так называемого ленточного герметика. Он представляет собой предварительно вулканизованный герметик, сформированный в заготовку в виде ленты. Это позволяет равномерно нанести однородный герметизирующий слой в уплотняемый нерегламентированный зазор и обеспечить достаточную прочность уплотняемого соединения за счет повышенной прочности материала. При этом достигается высокая надежность уплотняемого соединения вследствие стабильности толщины герметизирующего слоя и высокой однородности его химического состава и стабильности физических и механических свойств. Кроме того возможные отклонения в не регламентированных зазорах сопрягаемых деталей устраняются путем нанесения тонкого

компенсационного слоя (~0,1 мм) герметика на одну из сопрягаемых поверхностей.

На практике наиболее распространенным видом герметизации отсеков на основе пастообразных составов является жесткое болтовое или клепаное соединение (рис. 1) [15–18]. В такой схеме уплотнение представляет собой пакет из двух пластин, между которыми нанесен герметик в виде пасты, при этом алюминиевые пластины соединены однорядным болтовым швом.



Рис. 1 – Общий вид герметизации отсеков

В зависимости от температурного интервала работоспособности, для уплотнения можно применять герметики на основе полимеров различного химического строения. Так, фирма Dowdy Seals в качестве герметизирующих прокладок предлагает применять заготовки на основе бутадиен-нитрильного каучука для изделий работающих в интервале температур от $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рабочую температуру от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ предлагается герметик на основе фторкремнийорганического каучука (Data Beet, фирма Dowdy seals DRS).

Целью настоящей работы было исследование характеристик ленточного герметика при его применении в составе конструктивно-подобных образцов, в максимальной степени приближенных к конкретным вариантам уплотнительных узлов авиационной техники.

Материалы и методы

С учетом того, что в современных условиях авиационные материалы длительно работают на воздухе при температуре от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+(180\div 200)\text{ }^{\circ}\text{C}$, перспективным ленточным герметиком является материал на основе низкомолекулярного силоксанового каучука.

Ленточный герметик представляет собой однослойный

вулканизированный резиноподобный материал, сформированный в виде полотна размером 300×2000 мм, толщиной от 1 до 3 мм. Общий вид ленточного герметика приведён на рис. 2.



Рис. 2 – Общий вид ленточного герметика

Изготовление полотна ленточного герметика производится путем протяжки пастообразных композиций на основе кремнийорганического эластомера типа СКТН между двумя цилиндрическими валками (раклями), изолированными между собой пленочными прокладками. Толщина ленточного герметика обеспечивается заданным калиброванным зазором.

Определение эксплуатационных свойств ленточного герметика на основе низкомолекулярного силоксанового каучука проводилось на конструктивно-подобных образцах в соответствии с принятой технологической последовательностью операций, в ходе которых определялись деформационные характеристики, качество прилегания к сопрягаемым поверхностям, исследовались способы образования стыков элементов лент и физико-механические свойства полимерного материала.

Результаты

Изучение возможности применения ленточного герметика для герметизации съемных конструктивно-подобных образцов.

Исследуемые в настоящей работе системы планируется применять для герметизации воздушных отсеков изделий авиационной техники. В конструкцию герметизируемых отсеков необходимо закладывать зазор, величина которого рассчитывается исходя из толщины применяемого

ленточного герметика и его деформации при сжатии 30–60%.

Для проведения работы использовали четыре типа конструктивно-подобных образцов, имитирующих сопрягаемые поверхности отсеков:

– пакет из двух пластин – металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+ПКМ + ленточный герметик с двухрядными болтовыми соединениями;

– пакет из двух пластин – металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+органическое стекло + ленточный герметик с двухрядными болтовыми соединениями;

– пакет из двух пластин – металл (алюминий, покрытый грунтовкой)+ПКМ+ ленточный герметик с однорядными болтовыми соединениями (рис. 3).

– пакет из двух пластин – металл + металл (алюминий, покрытый грунтовкой) + пастообразный герметик, алюминиевые пластины соединены однорядным болтовым швом.

Указанные варианты конструктивно-подобных образцов были выбраны как с учетом моделирования типовых длинномерных уплотнительных соединений, так и с учетом максимальной реализации эксплуатационных характеристик силиконовых эластомеров. Последний вариант приведен для сравнения, в качестве наиболее распространенного варианта герметизации соединений.

Перед сборкой ленточный герметик разрезается на заготовки требуемой ширины и длины. Нарезанные заготовки укладываются на одну из формируемых сопрягаемых поверхностей путем приклейки на шпательный герметик предварительно нанесенный на рабочую поверхность заготовки толщиной ~0,1 мм. Перед установкой ленточного герметика в сопрягаемые поверхности пакета, состоящего из двух пластин, производится замер толщины ленточного герметика в шести точках по длине.

На образце из ленточного герметика через отверстия в пластине размечаются и пробиваются отверстия нужного диаметра под крепежные элементы. Далее производится сборка пакета вручную с помощью кольцевого ключа. Внешний вид конструктивно-подобных элементов представлен на рисунках 3, 4.

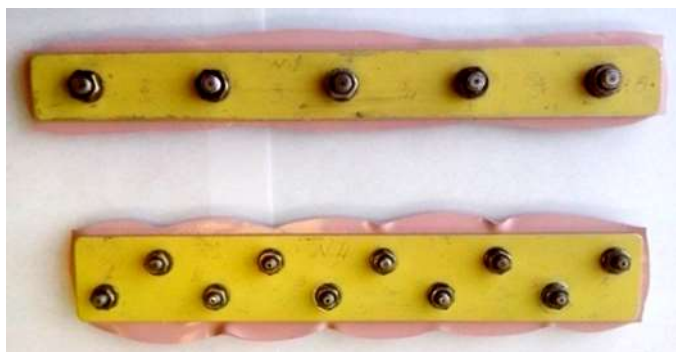


Рис. 3 – Образцы ленточного герметика с однорядными и двухрядными болтовыми соединениями



Рис. 4 – Вид образцов ленточного герметика с органическим стеклом

В процессе исследования были определены: степень прилегания ленточного герметика к герметизируемой поверхности при заданной степени сжатия;

- исходная толщина ленточного герметика;
- общая толщина пакета;
- толщина пакета с лентой в напряженном (сжатом) состоянии;
- толщина ленты после снятия нагрузки;

- расчетная относительная деформация ленточного герметика в процессе сжатия;
- расчетная остаточная деформация в ленточном герметике после снятия нагрузки.

Первый замер толщины пакета был выполнен в шести точках. Через 24 ч проведена подтяжка болтов и повторный замер толщины пакета с ленточным герметиком. В процессе выполнения работы после подтяжки болтовых соединений произведено пять замеров толщин первого варианта каждого пакета и четыре замера толщин второго, третьего и четвертого вариантов каждого пакета с ленточным герметиком.

По окончании измерений пакеты разбирали и замеряли толщину герметика после испытаний в шести точках с определением среднего значения. Далее проведен расчет относительной деформации сжатия ленточного герметика в каждом пакете.

Расчет значений относительной деформации сжатия лент герметика вычисляли по формуле:

$$E_{\text{сж}}=[(\delta_0-\delta_1)/\delta_1]\cdot 100\%, \quad (1)$$

где δ_0 – первоначальная толщина ленты (среднее значение по шести точкам), мм; δ_1 – толщина ленты герметика под давлением, мм.

Расчет значений относительной остаточной деформации сжатия лент герметика вычисляли по формуле:

$$E_{\text{ост}}=[(\delta_0-\delta_2)/\delta_0]\cdot 100\%, \quad (2)$$

где δ_0 – исходная толщина герметика, мм; δ_2 – толщина герметика после сжатия, мм.

Прилегание ленты к сопрягаемой поверхности на образцах с органическим стеклом определялось визуально.

Результаты испытаний образцов ленточного герметика показали одинаковый характер деформации при сжатии. Все образцы имели полное прилегание к сопрягаемым поверхностям при свинчивании пакетов болтовыми соединениями с усилием в момент затяжки – от 400 до 550 Н·см. Результаты испытаний конструктивно-подобных образцов с применением экспериментальной партии ленточного герметика приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты испытаний конструктивно-подобных образцов с применением ленточного герметика

Тип пакета	Общая толщина пакета, мм	Исходная толщина герметика, мм	Толщина пакета под давлением, мм	Толщина герметика под давлением, мм	Толщина герметика после сжатия, мм	$E_{ост}$, %	$E_{сж}$, %
Двухрядный (металл +ПКМ+ ленточный герметик)	14,41	1,38	13,53	0,88	1,36	1,47	56,8
Двухрядный (металл+ оргстекло+ ленточный герметик)	14,55	1,40	13,65	0,90	1,38	1,45	55,5
Однорядный (металл +ПКМ+ ленточный герметик)	14,41	1,38	13,48	0,93	1,37	0,73	48,4
Однорядный (металл+ металл+ пастообразный герметик)	12,50	1,35	11,66	0,84	-	-	60,7

Проведенные испытания четырех типов конструктивно-подобных образцов на определение деформации сжатия и прилегания к сопрягаемым поверхностям показали следующие результаты:

– образцы из всех партий ленточного герметика обладали эластичностью, не растрескивались и показали значения относительной деформации сжатия – от 48,4 до 60,7%;

– наибольшую относительную деформацию сжатия 60,7% показали образцы ленточного герметика в пакете «металл + металл + пастообразный герметик» с однорядным болтовым соединением;

– наименьшую относительную деформацию сжатия 48,4% показали образцы ленточного герметика в пакете «металл + ПКМ + ленточный герметик» с однорядным болтовым соединением;

– относительная остаточная деформация сжатия составила от 0,73 до 1,47%;

– композиции образцов из всех четырех партий ленточного герметика имеют удовлетворительные показатели внешнего вида – на поверхности отсутствуют наплывы, раковины, посторонние включения, структура поперечных и продольных срезов лент монолитна;

– установлено, что ленточный герметик обладает высокой эластичностью, при сжатии до 60,7% с усилием в момент затяжки 400–550 Н·см материал после сжатия и деформации не имеет механических повреждений и трещин в зонах контакта и вокруг отверстий, т. е. контакт сопрягаемых поверхностей не имеет механических повреждений и трещин;

– все испытанные образцы композиций ленточного герметика при сжатии в пакетах пластин в течение 5 сут после демонтажа не имели механических повреждений и трещин в зонах отверстий (рис. 5).

– в образцах с применением пастообразного герметика, толщина не регламентируется и может изменяться в широком диапазоне, что затрудняет оценку.



Рис. 5 – Вид образцов ленточного герметика после демонтажа

Изучение влияния способа укладки ленточного герметика на его прочностные характеристики

В технологическом процессе при герметизации сопрягаемых поверхностей конструктивных элементов отсеков особое внимание уделяется приклейке и формированию стыков лент. При укладке герметизирующих лент на сопрягаемые поверхности в зависимости от формы, габаритов, конструктивной сложности отсеков возникает необходимость выполнения стыков заготовок ленточного герметика путем последовательного соединения различных по длине отрезков лент. Работоспособность и эффективность такого герметизирующего стыка зависит от качества сборки и выполнения стыков. Конструктивные стыки из ленточного герметика возможно выполнить несколькими способами. Для экспериментального опробования выбраны варианты стандартных стыков лент, схемы которых представлены на рис. 6.

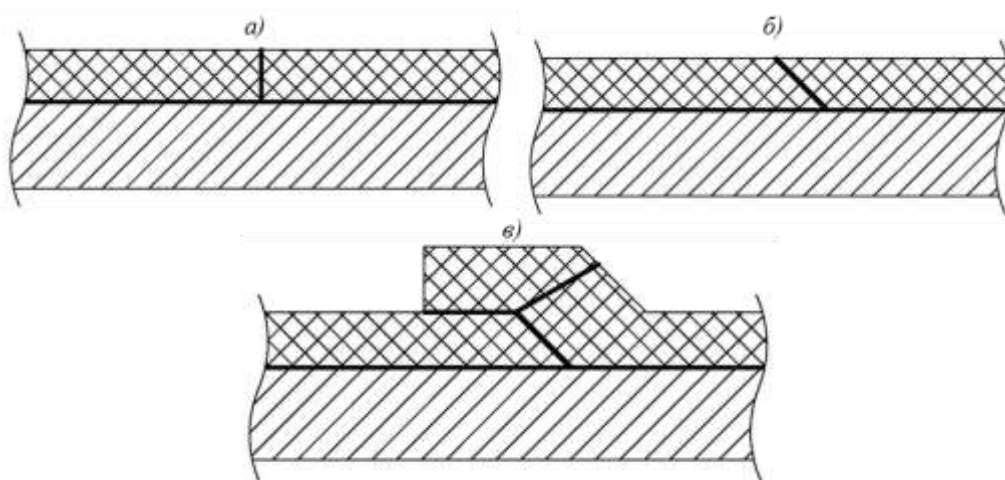


Рис. 6 – Укладка лент встык (а), с наклонным срезом (б) и внахлест (в)

Технологический процесс формирования стыка лент состоит из следующих операций:

- обрезка стыковых концов лент в зависимости от выбранного способа;
- обезжиривание мест склеивания концов;

- укладка заготовок ленты на поверхности приспособления, имитирующего герметизирующий разъем;
- приготовление навески шпательного герметика и его нанесение на стыкуемые поверхности;
- соединение стыковых концов лент, довулканизация;
- измерение толщины стыка образцов.

Результаты испытания образцов с вариантами устройства стыков ленточного герметика приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов с различными вариантами стыков герметика ленточного

№	Внахлест			С наклонным срезом			Стык в стык		
	δ , МПа	ε , %	Характер разрушения	δ , МПа	ε , %	Характер разрушения	δ , МПа	ε , %	Характер разрушения
1	3,7	205	по герметику	3,3	205	по герметику	3,1	207	по герметику
2	3,0	209	по герметику	3,5	237	по герметику	3,4	209	по герметику
3	3,2	215	по герметику	3,5	221	по герметику	3,0	205	по стыку
4	3,5	210	по герметику	3,6	216	по герметику	3,6	210	по герметику
5	3,4	217	по герметику	3,4	224	по герметику	3,3	204	по стыку
Ср.	3,4	211	-	3,5	221	-	3,3	207	-

Анализ результатов испытаний показал, что предел прочности материала в местах стыков полностью соответствует показателям исходного материала. Испытания показали, что соединения внахлест и с наклонным срезом имеют 100% разрушения не по стыку, а по ленточному герметику.

Обсуждение и заключения

Изготовлены четыре экспериментальные партии термостойкого ленточного герметика на основе низкомолекулярного силоксанового каучука.

Отработана технология установки ленточного герметика в длинномерные конструктивно-подробные образцы различных типов.

Установлено, что ленточный герметик обладает высокой эластичностью, вследствие чего не имеет механических повреждений и трещин даже в зонах с повышенными механическими нагрузками (вокруг отверстий стяжных болтов, неровностей в зазорах и т. д.), т. е. на участке сопрягаемых поверхностей с повышенной нагрузкой при сжатии. Установлено, что в выбранных вариантах степень прилегания по сопрягаемым поверхностям составляет 100%.

Исследовано влияние вариантов стыков конструктивно-подобных образцов с применением ленточного герметика на прочность соединения и установлено, что оптимальные стыковые соединения – это варианты внахлест и с наклонным срезом.

Таким образом, примененные варианты герметизации исследованных конструктивно-подобных образцов, показали высокую эффективность уплотнения. Полученные в работы закономерности могут быть использованы для уплотнения длинномерных воздушных отсеков в деталях и узлах авиационной техники.

Литература

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Швецов Г.В., Акимова Д.У., Барышникова М.Д. Технология переработки пластических масс. М.: Химия, 1988. 512 с.

5. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. Пер. с англ. М.: Химия, 1965. 444 с.
6. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резин. М.: Химия, 1978. С. 321–327.
7. Крыжановский В.К., Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, материалы. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
8. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
9. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.
10. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
11. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А. и др. Восстановление технологии изготовления тепломорозостойких герметиков на основе кремнийорганических каучуков, синтезированных по новым промышленным технологиям // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 25–31.
12. Барановская Н.Б. Проблема герметизации и герметизирующие материалы // Герметизация самолетных конструкций. М.: ВИАМ, 1959. С. 5–11.
13. Венедиктова М.А., Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Современные тенденции в области фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S3. С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-17-24.
14. Елисеев О.А., Брык Я.А., Смирнов Д.Н. Модификация полисульфидных герметиков ингибиторами коррозии // Авиационные

материалы и технологии. 2016. №S2. С. 15–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-15-21.

15. Справочник резинщика т.2 С. 179–180.

16. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

17. Конструктивные особенности герметических кабин // Студопедия [Электронный ресурс]. URL: <http://www.studopedia.ru> (дата обращения: 18.07.2018).

18. Edward M. Petrie Handbook of Adhesives and Seals. New York. McGraw-Hill. 2000. P. 14–23.

УДК 665.939.57

Тиол- и силантерминированные полиуретаны и герметики на их основе

Куркин А.И.¹, к.т.н.; Валеев Р.Р.¹, к.т.н.; Самойлов А.В.¹

info@polymix.pro

¹ООО «Полимикс Казань»

Аннотация:

Проведен обзор олигомеров на основе модифицированных полиуретанов, исследованы свойства герметиков на их основе в сравнении с известными аналогами

Ключевые слова:

тиолсодержащий полиуретан, силантерминированный полиуретан, герметики, полисульфидный олигомер, MS-полимер.

Полиуретановые синтетические каучуки применяются для получения самых различных материалов и изделий, в том числе для клеев и герметиков.

Варьируя полиольный и изоциантный компонент, а также используя модифицирующие добавки, можно получать материалы с различным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств.

В большинстве случаев, получение сшитого полиуретана происходит через стадию получения форполимера с концевыми NCO-группами. В двухкомпонентных составах реакция отверждения происходит путем взаимодействия уретанового форполимера с полиолами или полиаминами, а в однокомпонентных составах – реакцией с влагой воздуха.

Однако, механизм отверждения форполимера можно изменить, заменив концевую изоцианатную группу на другую реакционноспособную, например, тиольную, алкоксильную, винильную, эпоксидную и другие.

В настоящем докладе мы обсудим полиуретановые каучуки с концевыми тиольными и алкоксильными группами.

Принципиальная схема замены изоцианатной группы на тиольную и алкоксильную.

Для получения тиолсодержащего полиуретана чаще всего применяются меркаптоспирты, а для силантерминированного полиуретана (сокращенно STP-полимера) – аминосиланы.

Стоит отметить, что данные способы модификации уретанового полимера известны достаточно давно, так, тиолсодержащий полимер был запатентован в 1969 году, а STP-полимер – в 1983 году.

Тем не менее, научные исследования в этих направлениях продолжаются и по сей день, т.к. несмотря на кажущуюся простоту, эти процессы имеют множество нюансов, от которых зависит качество получаемого продукта.

Тиолсодержащий полимер, выпускаемый ООО «Полимикс Казань» под брэндом «AR-полимер», начал производиться нашей компанией около 10 лет

назад. Толчком для начала работы в этом направлении стала идея получения полимера, который мог бы заменить полисульфидные полимеры (или тиоколы). Как известно, производство тиоколов представляет собой весьма трудоемкий многостадийный процесс, сопровождающийся выделением больших количеств побочных продуктов и сточный вод, а при отсутствии автоматизации техпроцесса также имеет место большие отличия свойств полимера от партии к партии.

Производство AR-полимера, наоборот, является абсолютно безотходным и с минимальными отклонениями по качеству.

В настоящее время производство тиолсодержащего полимера в России получило дополнительный стимул в связи с банкротством и фактически полной остановкой ОАО «Казанский завод СК» - единственного производителя тиоколов в России.

Производимый в настоящее время AR-полимер позволяет заменить тиокол в герметиках строительного назначения, таких как мастики для герметизации межпанельных стыков, кровельные и гидроизоляционные материалы, герметики для производства стеклопакетов.

Также как и тиоколовые составы, герметики на основе AR-полимера представляют собой двухкомпонентные системы, где в основной пасте содержится полимер, наполнители, пластификаторы, функциональные добавки, а в отверждающей пасте – сшивающий агент (чаще всего, диоксид марганца) и ускорители отверждения.

Составы на AR-полимере превосходят тиоколовые аналоги по физико-механическим показателям, водостойкости, несколько уступая по стойкости к агрессивным средам и ультрафиолетовому излучению, имеют диапазон температур эксплуатации от -60 до +150 °С.

ООО «Полимикс Казань» первым в России начало производство тиолсодержащего полимера и герметиков на его основе, существенно потеснив традиционные тиоколовые герметики с рынка строительных и

стеклопакетных герметиков. Продолжаются исследования по дальнейшей модификации полимера с целью улучшения устойчивости к климатическим факторам и агрессивным средам.

Наиболее динамично развивающимся направлением в мире в области клеев и герметиков сегодня являются MS-полимеры. По химической структуре MS-полимер представляет собой линейный полиэфир с концевыми алкоксисилановыми группами. Герметизирующие материалы на основе MS-полимеров обладают наиболее сбалансированным комплексом потребительских свойств.

Наиболее близким по химической природе и комплексу свойств к MS-полимерам находятся STP-полимеры или силан-терминированные полиуретаны. Отличаются они наличием уретановых фрагментов и повышенной функциональностью (4 у MS-полимера и 6 у STP-полимера). Именно высокополярные уретановые фрагменты и повышенная функциональность придают материалам на STP-полимерах повышенную прочность и твердость, однако ухудшают эластические свойства.

По сути, STP-полимер можно рассматривать как гибрид полиуретанового и кремнийорганического полимера, который взял у них лучшие качества – высокие физико-механические показатели полиуретана, повышенную адгезию и стойкость к агрессивным средам силикона.

Преимуществом производства STP-полимера является отсутствие побочных продуктов, нет необходимости в применении и регенерации растворителя, присущим производству MS-полимеров.

На основе STP-полимера можно получать как двух- так и однокомпонентные герметики (отверждаемые влагой воздуха).

Принимая во внимание, что пришивка к полиуретану алкоксисилановых групп позволяет получить материалы с высокими адгезионными показателями, нами была предпринята попытка получить тиолсодержащий полимер с некоторым содержанием алкоксисилановых групп. Другими

словами, мы попытались использовать в качестве модификатора уретанового форполимера как меркаптоспирта, так и аminosилана одновременно. В результате проведенных исследований мы смогли получить полимер, отверждаемый по механизму тиоколов, но обладающий адгезией более высокой, чем с применением стандартного тиолсодержащего полимера с добавлением адгезива на стадии производства пасты герметика.

Полученный таким образом продукт представляет собой тиолсодержащий и силан-терминированный полиуретан одновременно.

На этот тип полимера в 2018 году был получен патент.

В России производств MS-полимеров нет, зато в Западной Европе в индустриальном секторе процент потребления MS-клеев и герметиков доходит до 60, а в строительной отрасли до 75%.

Таким образом, одной из основных задач нашей компании является разработка и внедрение на российский рынок полимера, удовлетворяющего требованиям потенциальных заказчиков, для дальнейшей разработки на его основе однокомпонентных и двухкомпонентных герметизирующих составов для различных отраслей промышленности.

По предварительным данным, российский рынок потребления герметиков на основе MS и – STP полимера оценивается порядка 1600-1800 тн/в год для различных секторов промышленности и характеризуется небольшим устойчивым ростом.

Основными потребителями герметиков на основе MS- и STP-полимера являются следующие сектора промышленности (представлены в долевом выражении, %):

- Автомобилестроение - 78%;
- Строительство и отделочные работы – 18%;
- Кораблестроение – 2.5%
- Авиастроение – 1,5%

Одним из востребованных и быстрорастущих направлений применения данных герметиков является авиастроительный сегмент, где основным и практически единственным на сегодняшний день поставщиком подобных материалов является зарубежный производитель - компания PPG.

В связи с растущим спросом на данный тип полимера у наших потенциальных заказчиков, в 2019 году наша компания ООО «ПолиМикс Казань» продолжила работы по технологии получения STP-полимера и начала поставки опытных образцов, а затем уже и опытно-промышленных партий на ряд предприятий, занятых в разработке продуктовой линейке на основе MS- или STP-полимера. Одним из таких предприятий является компания ООО «ТПК Полимер Протекшен» (на базе Подольского завода строительных материалов), которая занимается разработкой и внедрением одно-двухкомпонентных герметизирующих материалов на основе нашего STP-полимера.

В заключение немного о деятельности нашей компании ООО «ПолиМикс Казань» и ее вклад в разработку, внедрение и переработку уникальных полимеров (тиолсодержащий полимер, силикон-уретановый полимер, полиуретановые дисперсии и смолы), а также различных герметизирующих составов на основе этих полимеров – герметики, мастики, клеи, компаунды.

Одним из перспективных и востребованных продуктов из нашей производимой линейки является ВОДНАЯ ПОЛИУРЕТАНОВАЯ ДИСПЕРСИЯ, относящаяся к современному классу пленкообразующих материалов, которая сочетает в себе экологичность, однокомпонентность и высокие физико-механические свойства (износостойкость, адгезия, прочность, эластичность). Только небольшое добавление к акриловой дисперсии улучшает ее физико-механические показатели в несколько раз. Таким образом, применение нашего продукта в сочетании с его уникальными свойствами позволяет разработать или повысить потребительские качества

составов специального назначения, в том числе и для авиационной промышленности.

И сегодня ООО “ПолиМикс Казань” – это потенциально растущий, производственно-научный комплекс по разработке и внедрению новых видов продукции для различных потребительских сегментов, где одной из первоочередных задач является тесное взаимодействие с отраслевыми институтами нашей промышленности.

Так, в настоящее время у нашего предприятия заключены с ФГУП «ВИАМ» ряд лицензионных договоров на производство полисульфидных герметиков и кремнийорганических герметиков и компаундов, что значительно расширяет наши возможности по совместной деятельности в области новых полимеров и герметизирующих материалов на их основе.

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 61548

Электронное издание на 1 CD-R
«Фундаментальные и прикладные исследования
в области уплотнительных, герметизирующих
и огнетеплозащитных материалов: Всероссийская
научно-техническая конференция, 27 сентября 2019 г.:
материалы конференции: электронное издание. Москва,
2019. ISBN 978-5-905217-51-7» (© 2019 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 27 января 2020 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322000227.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 27 января 2020 г.