

Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике

Э. Я. Бейдер, А. А. Донской, Г. Ф. Железина, Э. К. Кондрашов,
Ю. В. Сытый, Е. Г. Сурнин

ЭДУАРД ЯКОВЛЕВИЧ БЕЙДЕР — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник лаборатории ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»). Область научных интересов: декоративные, акустические, технические и термопластичные конструкционные материалы.

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ДОНСКОЙ — доктор технических наук, начальник лаборатории ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: герметизирующие и теплозащитные материалы.

ГАЛИНА ФЕДОРОВНА ЖЕЛЕЗИНА — кандидат технических наук, начальник сектора ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: полимерные композиционные материалы.

ЭДУАРД КОНСТАНТИНОВИЧ КОНДРАШОВ — доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: лакокрасочные материалы и покрытия.

ЮРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ СЫТЫЙ — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник сектора ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: уплотнительные вибропоглощающие материалы.

ЕВГЕНИЙ ГЕОРГИЕВИЧ СУРНИН — кандидат технических наук, до 2003 года сотрудник ФГУП «ВИАМ». Область научных интересов: тканепленочные материалы.

105005 Москва, ул. Радио, д. 17, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», факс(499)267-86-09, тел. (499)263-87-08, E-mail admin@viam.ru

Среди многочисленных полимеров, выпускаемых химической промышленностью, фторполимеры в наибольшей степени обеспечивают требования, предъявляемые к авиационным материалам. Они обладают комплексом уникальных свойств: повышенные термо- и огнестойкость, исключительная стойкость к химическому воздействию, превосходные механические, диэлектрические, антифрикционные и антиадгезионные свойства, а также способность сохранять эти свойства в широком интервале рабочих температур и давлений. Благодаря этим свойствам материалы и изделия из фторполимеров отличаются повышенной надежностью в эксплуатации, пожаробезопасностью и достаточно большим сроком службы.

Уплотнительные и антифрикционные материалы на основе фторопластов

Фторопласт-4 (Ф-4, политетрафторэтилен) применяется в авиационной технике для изготовления деталей уплотнительного и антифрикционного назначения, в том числе в узлах трения, работающих без смазки. Недостатком фторопласта-4 является относительно низкая износостойкость и повышенная ползучесть (деформа-

ция) при длительном воздействии сжимающей нагрузки, что ограничивает ресурс работы и возможность его более широкого применения. Одним из подходов к повышению износостойкости и снижению ползучести фторопласта-4 является синтез композиций на его основе, наполненных порошками и волокнами разного состава и количества.

Уплотнительные и антифрикционные детали изготавливают путем механической обработки пластин, втулок и стержней, полученных методом холодного прессования порошка фторопласта-4 и композиций на его основе с последующим спеканием при температуре 370 °С.

В табл. 1 представлены свойства Ф-4 и композиций на его основе, разработанных ОАО «Пластполимер», и радиационно-модифицированного фторопласта Ф-4РМ, разработанного ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Как видно из табл. 1, по сравнению со фторопластом-4 его композиции с наполнителями обладает улучшенными прочностными свойствами. Так, ползучесть (остаточная деформация) композиций при сжатии под нагрузкой в 14 МПа за 24 ч ниже в 1,4—3,3 раза, а износостойкость выше в 15—150 раз.

Таблица 1

Свойства фторопласта-4 и композиций на его основе

Показатель	Ф-4	Ф-4КС2 (Ф-4 с наполнением 2% кобальта синего)	Ф-4С15 (Ф-4 с наполнением 15% стекловолокна)	Ф-4К20 (Ф-4 с наполнением 20% литейного кокса марки КЛ-1)	Ф-4К15УВ5 (Ф-4 с наполнением 15% кокса + 5% углеродного волокна)	Ф-4РМ (радиационно-модифицированный Ф-4)
Плотность, кг/м ³	2180	2170	2190	2100	2000	2180
Прочность при растяжении, МПа	25	24	15	13	17,5	14,2
Относительное удлинение при разрыве, %	350	300	200	120	150	125
Модуль упругости при растяжении, МПа	350	400	480	630	700	630
Напряжение сжатия при деформации 10%, МПа	15	16,5	20	22	28	24
Деформация при сжатии под нагрузкой 14 МПа за 24 ч, %	16	11,2	9,6	7,6	4,8	6,8
Остаточная деформация через 24 ч после снятия нагрузки 14 МПа, %	9,8	5,4	6,8	5,5	3,5	0,6
Интенсивность износа при трении по стали 30ХГСА под нагрузкой 2,5 МПа и скорости 0,3 м/с, мм/км	3,0	0,2	0,05	0,03	0,02	0,02
Коэффициент трения по стали	0,08	0,14	0,15	0,20	0,20	0,08
Твердость по Бринеллю, МПа	35	40	45	50	50	–
Водопоглощение за 24 ч, %	0	0,05	0,04	0,03	0,07	0

Радиационно-модифицированный фторопласт (Ф-4РМ) превосходит исходный Ф-4 по износостойкости в 150 раз, его деформация при сжатии под нагрузкой 14 МПа в 2,3 раза меньше, причем остаточная деформация после снятия сжимающей нагрузки весьма низкая (0,6%), что является положительным фактором при работе подвижных уплотнений и антифрикционных деталей.

Фторопласты Ф-4КС2, Ф-4С15, Ф-4К20, Ф-4К15УВ5 — эффективные материалы уплотнительного и антифрикционного назначения для деталей пневмо-, гидро- и топливных систем авиационной техники, работающих в интервале температур от –60 до +250 °С. Фторопласт Ф-4КС2 используется для создания подвижных уплотнений в уплотнительных устройствах гидроагрегатов пассажирских самолетов, так как не вызывает износа хромированных поверхностей штоков и цилиндров агрегатов. Из фторопласта Ф-4С15 изготавливаются уплотнительные манжеты для комбинированных уплотнительных деталей топливных насосов, используемых во всех изделиях авиационной техники. Фторопласты Ф-4К20 и Ф-4К15УВ5 — материалы для антифрикционных деталей, работающих без смазки при высоких скоростях скольжения и малых удельных нагрузках (0,1—1 МПа). Антифрикционные детали из фторопласта Ф-4К20 при испытании в условиях возвратно-поступательного движения со скоростью 5—80 мм/с и при нагрузке 0,1 МПа выдерживают 6 млн. циклов и

сохраняют работоспособность, в то время как аналогичные детали из Ф-4 выдерживают 300 тыс. циклов до полного износа, т.е. ресурс их работы значительно меньше (более чем в 20 раз).

Конструкционные материалы фторопласт Ф-40ЛД и полиимидофторопласт ПМФ-Л

Фторопласт Ф-40ЛД представляет собой сополимер тетрафторэтилена и этилена. Он сохраняет многие положительные свойства фторопласта-4 (химическая стойкость в различных авиационных средах, негорючесть, атмосферостойкость и др.), но в отличие от Ф-4 при нагревании до температуры выше температуры плавления кристаллической фазы (260 °С) переходит в вязкотекучее состояние, что позволяет перерабатывать его литьем под давлением и получать детали сложной конфигурации. Фторопласт-40ЛД рекомендуется использовать для изготовления литьем под давлением изделий конструкционного и электроизоляционного назначения, работающих в интервале температур от –60 °С до +150 °С на воздухе, в авиационных топливах, маслах и жидкостях для гидросистем. В авиационной технике используется для изготовления литьем под давлением деталей топливо-измерительной аппаратуры (хомуты, кронштейны и др.) вместо фторопласта-4, что позволило увеличить коэффициент использования материалов и снизить трудоемкость изготовления деталей в 5—10 раз.

Таблица 2

Свойства фторопласта Ф-40ЛД и полиимидофторопласта ПМФ-Л		
Показатель	Ф-40ЛД	ПМФ-Л
Плотность, кг/м ³	1650	1620
Прочность при растяжении, МПа	36	110
Относительное удлинение при разрыве, %	20	60
Напряжение сжатия при деформации 10%, МПа	23	70
Модуль упругости при изгибе, МПа	1100	1400
Твердость по Бринеллю, МПа	58	54
Деформация при сжатии за 24 ч, %, при нагрузке		
14 МПа	5,7	1,8
28 МПа	16	4,1
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01	0,2
Максимальная рабочая температура, °С	150	150
Горючесть	Трудногорающий	

Полиимидофторопласт ПМФ-Л (ТУ1-595-9-636–2001), разработанный ФГУП «ВИАМ», представляет собой многослойный материал, состоящий из сваренных между собой полиимидных пленок с односторонним и двухсторонним фторопластовым покрытием марок ПМФ-351 и ПМФ-352. В этом многослойном материале полиимидные пленки ПМ обеспечивают высокую прочность и сопротивление ползучести, а фторопластовые слои Ф-4МБ (сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом) — эластичность и межслоевую адгезию.

Полиимидофторопласт ПМФ-Л изготавливается методом прессования при температуре 345±10 °С и давлении 1,4±0,15 МПа. Выпускается в виде пластин (108×134 мм толщиной до 3 мм).

Этот материал обладает наиболее высокими механическими свойствами (испытания на растяжение, изгиб и сжатие) среди всех модифицированных материалов на

основе Ф-4. Применяется в качестве уплотнительных элементов пневмоклапанов высокого давления, что повышает надежность и ресурс работы изделий в 3—5 раз по сравнению с резинами и фторопластом-4 аналогичного назначения.

Свойства фторопласта-40ЛД (Ф-40ЛД) и полиимидофторопласта ПМФ-Л представлены в табл. 2.

Фторопластовые пленки

Пленки из фторопласта-4 получают методом строгания заготовок, пленки из плавких фторсополимеров изготавливают методом экструзии.

В табл. 3 приведены свойства фторопластовых пленок Ф-4ЭН, Ф-4МБ, Ф-2М и Ф-10, которые находят применение в авиационной технике.

Пленки из Ф-4 различных марок служат в качестве электроизоляции проводов, кабелей, в авиационных приборах, а также в качестве антиадгезионного материала при прессовании изделий из пресс-материалов, угле- и стеклопластиков. Фторопластовые ленты Ф-4ЭН используются для изготовления уплотнительных прокладок. Электроизоляционные и уплотнительные изделия из пленок и лент Ф-4 работоспособны на воздухе и в жидкостных средах (авиационных топливах, маслах, жидкостях для гидросистем) в интервале температур от –60 °С до +260 °С.

Пленки из Ф-4МБ используются для изготовления топливных емкостей, не испытывающих сложноизгибающих деформаций при эксплуатации и предназначенных для работы в интервале температур от –60 °С до +150 °С. Они служат также в качестве антиадгезионного разделительного слоя при автоклавном формовании при температуре до 200 °С изделий из композиционных материалов одинарной и двойной кривизны.

Пленки из Ф-10, обладающие высокой стойкостью к изгибам (выдерживают 2500 циклов сложных перегибов до потери герметичности), применяются для изготовления эластичных компенсационных емкостей, топливных баков, изделий специального назначения с рабочей температурой от –40 °С до +50 °С.

Таблица 3

Свойства фторопластовых пленок Ф-4ЭН, Ф-4МБ, Ф-2М и Ф-10

Показатель	Ф-4ЭН	Ф-4МБ	Ф-2М	Ф-10
Прочность при растяжении, МПа	30	30	48	30
Относительное удлинение при разрыве, %	300	300	200	280
Модуль упругости при растяжении, МПа	350	350	960	270
Стойкость к изгибам по методу «герметичного ромбика», цикл	25	500	—	2500
Коэффициент проницаемости азота $P \cdot 10^8$, см ³ ·см/(см ² ·атм·с)	—	94	90	88
Водопоглощение за 24 ч, %	0	0	0	0
Горючесть	Трудногорающий			
Коэффициент интегрального светопропускания, % (толщина 100 мкм)	—	94	90	88
Максимальная рабочая температура, °С	260	200	130	100
Атмосферостойкость	Отличная			

В ФГУП «ВИАМ» разработано многослойное защитное пленочное покрытие марки ЗППК (ТУ1-595-14-996-07) на основе пленки из фторопласта-2М с клеевым слоем. Это пленочное покрытие предназначается для оперативного ремонта поврежденных участков лакокрасочного покрытия на внешней поверхности изделий авиационной техники и может эксплуатироваться в интервале температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Фторопластовые трубки и рукава

Фторопластовые трубки применяются в авиационной технике для электроизоляции проводов и кабелей, работающих в широком интервале температур (от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+260\text{ }^{\circ}\text{C}$) в различных рабочих средах.

Изготавливаются фторопластовые трубки методом экструзии порошка Ф-4Д с добавкой смазки, в качестве которой используется бензин (16—22% от общей массы композиции). Экструзия проводится при температуре $25\text{—}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующими сушкой при $90\text{—}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления смазки и спеканием при температуре $370\text{—}390\text{ }^{\circ}\text{C}$. При необходимости фторопластовые трубки подвергают термообработке при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующей закалке для снижения анизотропии механических свойств и повышения эластичности.

В пневмо-, гидро- и топливных системах авиационной техники широко применяются фторопластовые рукава, которые по сравнению с резиновыми и металлическими рукавами имеют ряд преимуществ: высокая стойкость в рабочих средах; повышенная работоспособность при пульсациях давления и гидравлических ударах; низкое гидросопротивление; меньшая масса (на 50%); практически неограниченный срок хранения; рабочая температура от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+230\text{ }^{\circ}\text{C}$ и рабочее давление до 28 МПа. Фторопластовые рукава представляют собой конструкцию, состоящую из фторопластовой трубки, выполняющую роль герметичной камеры, усиленной одинарной или двойной металлической оплеткой, и концевой заделки для присоединения к агрегатам. При эксплуатации фторопластовых рукавов наблюдались случаи растрескивания и потери герметичности фторопластовых камер, что ограничивало ресурс работы рукавов. В связи с этим были проведены исследования по изучению влияния различных технологических и эксплуатационных факторов на свойства фторопластовых трубок и их стойкость к растрескиванию.

Механические свойства фторопластовых трубок после длительной выдержки в топливе ТС-1 практически не изменяются. Иная картина наблюдается при одновременном воздействии растягивающих напряжений и топлива ТС-1.

На рис. 1 представлена температурная зависимость механических свойств фторопластовых трубок в условиях одноосного растяжения, а также разрушающего тангенциального (радиального) напряжения (испытания под давлением сжатого воздуха). Как видно из рис. 1, механические свойства фторопластовых трубок существенно зависят от температуры. При этом разрушающее

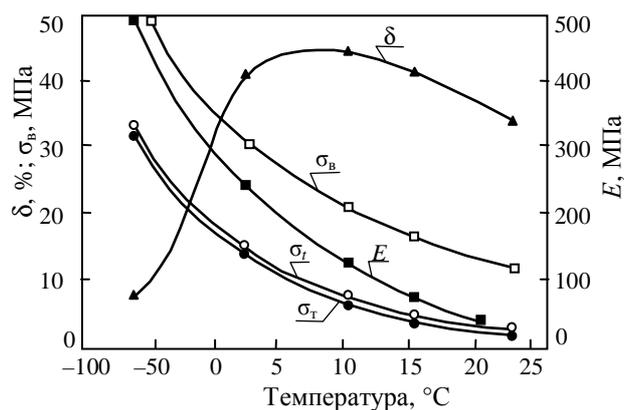


Рис. 1. Температурная зависимость прочности $\sigma_{\text{в}}$, предела текучести $\sigma_{\text{т}}$, модуля упругости E , относительного удлинения при разрыве δ при растяжении фторопластовых трубок и разрушающего тангенциального напряжения $\sigma_{\text{т}}$ (испытания под давлением)

тангенциальное напряжение, возникающее под действием давления, в условиях сложного напряженного состояния фторопластовых трубок соответствует пределу текучести трубок, регистрируемому при испытании в условиях одноосного растяжения.

При одновременном воздействии растягивающей нагрузки и топлива ТС-1 прочность фторопластовых трубок снижается. Топливо ТС-1 имеет вязкость в 17 раз ниже, чем жидкость 7-50С-3, применяемая в гидроагрегатах, а следовательно, более высокую скорость поверхностной диффузии, поэтому его влияние на длительную прочность фторопластовых трубок проявляется сильнее.

Результаты испытаний фторопластовых трубок под давлением топлива ТС-1 показывают, что с ростом величины растягивающих тангенциальных напряжений от 8 до 12 МПа время до момента появления первых видимых трещин и потери герметичности трубок за счет сквозного прорастания трещин сокращается в ~ 40 раз, т.е. ресурс работы трубок снижается.

Следует отметить, что при испытаниях фторопластовых трубок в условиях одноосного растяжения и под давлением рабочей среды в свободном состоянии не учитываются особенности работы фторопластовых камер рукавов, а именно, фторопластовая камера имеет снаружи металлическую оплетку, которая ограничивает ее радиальную деформацию при воздействии внутреннего давления рабочей жидкости, на порядок превышающее разрушающее давление трубки (2,5 МПа) в свободном состоянии.

Экспресс-методом оценки деформационной стойкости фторопластовых трубок к растрескиванию (испытания под давлением топлива ТС-1, равным 2,6 МПа, при различных радиальных деформациях, использование металлических ограничительных втулок разного диаметра, имеющих прорези для контроля герметичности трубок) измеряли величину минимальной относитель-

Показатели структуры и свойств фторопластовых трубок в зависимости от режимов термообработки

Показатель	Термообработка (т.о.) при 370 °С			
	в течение $\tau_{т.о.}$ + охлаждение на воздухе		в течение 3 ч + закалка в воде со скоростью	
	$\tau_{т.о.} = 3$ мин	$\tau_{т.о.} = 3$ ч	6 м/мин	60 м/мин
Степень кристалличности, %	58	54	46	44
Средняя ширина надмолекулярных образований (фибрилл), мкм	0,5	0,4	0,3	0,2
Деформационная стойкость к растрескиванию, %	2,5	7,0	18	24
Время до потери герметичности трубок при радиальной деформации 10% и давлении 2,6 МПа, мин	0,5	3	840	1200
Коэффициент анизотропии механических свойств трубок в радиальном и осевом направлениях	0,7	0,9	0,9	0,9
Прочность при растяжении, МПа	25	31	33	36
Относительное удлинение при разрыве, %	500	470	420	400

ной радиальной деформации, при которой трубка теряет герметичность вследствие образования сквозных трещин. Установлено, что чем выше деформационная стойкость к растрескиванию фторопластовых трубок, тем больше ресурс работы фторопластовых рукавов.

В табл. 4 представлены результаты исследования влияния режимов термообработки фторопластовых трубок на их структуру и свойства.

Увеличение продолжительности термообработки фторопластовых трубок при температуре 370 °С до 3 ч и последующая закалка со скоростью 60 м/мин позволяют получить материал с пониженной степенью кристалличности и меньшими размерами надмолекулярных образований (фибрилл) и как следствие повысить деформационную стойкость к растрескиванию трубок в 10 раз и работоспособность (время до потери герметичности) в 2400 раз. Следует отметить, что прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве фторопластовых трубок в зависимости от режимов термообработки изменяются незначительно, т. е. являются недостаточными показателями для оценки структурных изменений материала.

Исследования, проведенные в ФГУП «ВИАМ» совместно с ОАО «Пластполимер» и КБ «Гидромеханика», позволили оптимизировать технологический режим изготовления фторопластовых трубок и конструкцию рукавов и обеспечить требуемый ресурс их работы в изделиях авиационной техники.

Покрyтия на основе фторсополимеров

Для оценки возможности использования растворимых термопластичных сополимеров трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена в качестве пленкообразователей влагозащитных лакокрасочных покрытий, способных к эксплуатации при температурах до 300 °С, были проведены исследования их термостойкости и диффузионной проницаемости в сравнении с другими пленкообразователями.

Под термостойкостью лакокрасочного покрытия подразумевается способность сохранять защитные свойства после воздействия температуры. Оценка термостойкости пленкообразователей путем исследования их термоокислительной стабильности методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) не дала достоверных результатов. Результаты, полученные методом ДТГА при сравнительном изучении термостойкости фторсополимеров, кремнийорганического полимера К-23-Э(ЗН) и эмали КО-861 на основе кремнийорганического лака КО-928, не соответствуют фактической термостойкости этих полимерных пленкообразователей, определенной методом гравиметрического анализа при изотермическом старении. Поэтому при оценке термостойкости термопластичных сополимеров трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена с винилиденфторидом использовался как метод ДТГА, так и метод гравиметрического анализа при изотермическом старении. Как следует из результатов исследований, метод ДТГА не дает возможности оценить продолжительность нагрева в интервале температур 200—250 °С, в течение которого потеря массы сополимера не превысит 10%. В то же время метод ДТГА позволяет оценить сравнительную термостойкость сополимеров, что подтверждается и результатами гравиметрического анализа при изотермическом старении.

Исследование термостойкости гетерогенных систем «полимерный пленкообразователь—дисперсный наполнитель (пигмент)», в качестве которого использовались оксиды и алюмосиликаты, не выявило признаков какого-либо химического взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимерным пленкообразователем. Это было подтверждено результатами хроматографического анализа и данными ИК и ЯГР спектроскопии.

Вместе с тем результаты хроматографического анализа указанных гетерогенных систем свидетельствуют об изменении скорости деструкции пленкообразователей в этих системах. Так как влияние дисперсного на-

полнителя на скорость термоокислительной деструкции в основном сказывается в зоне раздела полимер—наполнитель, были определены величины удельных поверхностей наиболее часто используемых пигментов и наполнителей (так, например, удельная поверхность оксида цинка составляет $7,35 \text{ м}^2/\text{г}$, а диоксида кремния — $31,4 \text{ м}^2/\text{г}$), а также потери массы полимерных пленкообразователей, которые зависят не только от природы дисперсного наполнителя, но и от температуры, продолжительности нагрева и объема наполнения (например, потеря массы сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида за 250 ч нагрева при 250°C составляет 8,5%, при введении оксида цинка в тех же условиях нагрева — 2,8%). Полученные результаты хроматографического анализа позволяют отнести дисперсные наполнители к катализаторам или антикатализаторам процесса термоокислительной деструкции (они изменяют реакционную способность адсорбированных молекул).

Значительная часть дисперсных наполнителей и пигментов (оксиды Fe, V, Cu, Mn, Pb, Zn, Mg, Al, сульфиды W, Mo, Zn, алюмосиликаты и др.) классифицируются как полупроводники, что объясняется наличием примесей и отклонениями от стехиометрического состава.

Установлено (С.З. Рогинским), что если ширина запрещенной зоны достигает нескольких электронвольт, то концентрация электронов в полосе проводимости ничтожно мала и образуется диэлектрик, в котором практически отсутствуют электронная проводимость и окраска в видимой части спектра, и наоборот — при ширине запрещенной зоны, равной 1,2—1,4 эВ, достигается электронная проводимость, характерная для полупроводников, и увеличивается интенсивность окраски в видимой части спектра.

Выявлены и внешние признаки, подтверждающие участие электронов запрещенной зоны в процессе термоокислительной деструкции и группировании активных центров на определенных участках поверхности наполнителя.

Сравнение интенсивности окраски фторсополимерных термостойких покрытий, в которые для придания требуемого цвета вводились термостойкие цветные пигменты с шириной запрещенной зоны 1,2—1,4 эВ, до и после нагрева показывает, что после нагрева интенсивность окраски покрытий во всех случаях снижается в большей или меньшей степени, в то время как нагрев того же пигмента в тех же условиях, но вне полимерной матрицы не приводит к заметному изменению интенсивности окраски. Очень часто при нагреве цветных термостойких покрытий на их поверхности появляются пятна диаметром 2—5 мм, интенсивность окраски которых значительно ниже, чем остальной поверхности, что, согласно теории «активных ансамблей», свидетельствует о группировании активных центров на определенных участках поверхности наполнителей и пигментов.

Полученные экспериментальные данные по оценке влияния дисперсных сред (наполнителей) на термоокислительную стабильность полимерных пленкообразую-

щих были использованы при разработке рецептур термостойких эмалей на основе фторсодержащих сополимеров.

Важной эксплуатационной характеристикой материалов является теплостойкость, под которой обычно понимается та предельная температура, при которой материал (полимер) теряет свою механическую прочность при воздействии той или иной нагрузки. Так как лакокрасочные покрытия, как правило, не испытывают воздействия нагрузок, понятия «термостойкость» и «теплостойкость» покрытий обычно воспринимаются как идентичные. Применительно же к лакокрасочным покрытиям в летательных аппаратах понятие «теплостойкость» имеет вполне реальный смысл, поскольку лакокрасочные покрытия летательных аппаратов подвержены воздействию аэродинамического потока и вследствие этого воздействию напряжений трения. Это подтверждается данными о зависимости напряжений трения, возникающих на поверхности летательного аппарата, от скорости и высоты его полета, которые достигают 7 кПа на высоте 10 км при скорости полета 3600 км/ч.

Теплостойкость покрытия может быть оценена по температурному интервалу T_p — T_t на термомеханической кривой (T_p — температура размягчения, T_t — температура текучести). С помощью специально сконструированного прибора было установлено, что при реально действующих нагрузках температура размягчения пигментируемых покрытий превышает рабочую температуру (термостойкость) покрытий на основе термопластичных сополимеров трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Важной характеристикой полимерных пленок является диффузионная проницаемость для паров воды (табл. 5). Как следует из данных, представленных в табл. 5, сополимеры винилиденфторида с трифторхлорэтиленом и тетрафторэтиленом обладают рекордно низкой проницаемостью относительно паров воды и представляют интерес для разработки влагозащитных покрытий на полимерных композиционных материалах.

На основе растворимых термопластичных сополимеров винилиденфторида с трифторхлорэтиленом и тетрафторэтиленом были разработаны рецептуры и технологии нанесения влагозащитных покрытий, обладающих устойчивостью к газозероизносному износу при скоростях газового потока до 900 м/с. Это стало возможным благодаря исследованию влияния дисперсных неорганических пигментов и наполнителей на термо- и теплостойкость, а также на диффузионную проницаемость покрытий на основе фторсополимеров. В частности, было установлено, что оксид цинка ингибирует процесс термоокислительной деструкции сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом и в наименьшей степени влияет на диффузионную проницаемость пленок на его основе. Вместе с тем введение дисперсных наполнителей в состав фторсополимеров дало возможность повысить температуру текучести покрытий на их основе до 250 — 300°C .

Диффузионная проницаемость полимерных мембран (пары H₂O, 30 °С)

Полимер	Диффузионный поток, мг/(см ² ·ч), при градиенте давлений, атм					Коэффициент диффузионной проницаемости $P \cdot 10^{10}$, см ³ ·см/(см ² ·с·атм), при градиенте давлений, атм				
	0,03	0,028	0,024	0,016	0,01	0,03	0,028	0,024	0,016	0,01
Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0011	0,69	0,74	0,87	1,3	2,1
Сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида	0,0079	0,0079	0,0079	0,0057	0,0049	3,66	3,91	4,40	4,94	6,8
Эпоксидный лак ЭП-571	0,0335	—	—	—	—	15,5	—	—	—	—
Перхлорвиниловая смола ПСХ-ЛС	0,0497	—	—	—	—	23	—	—	—	—
Эпоксидный лак ЭП-730	0,0715	0,0611	0,0546	—	—	23,17	21,2	22,1	—	—
Фторкаучук СКФ-32	0,0945	0,0798	0,0694	—	—	43,75	39,58	40,16	—	—
Стереорегулярный полихлорфенил-силесквioxан	0,1017	—	—	—	—	47,08	—	—	—	—
Фторкаучук СКФ-26	0,1204	0,1006	0,0873	—	—	55,74	49,9	50,52	—	—
Фенолформальдегидная смола СФЖ-309	0,1522	—	—	—	—	70,46	—	—	—	—
Полиимидная смола ПМ-1	0,2352	—	—	—	—	108,9	—	—	—	—
Мочевинформальдегидная смола МЧ-025	0,2522	—	—	—	—	116,7	—	—	—	—
Хлорсульфированный полиэтилен	0,2675	0,2357	0,1820	—	—	123,84	116,91	105,3	—	—
Кремнийорганический сополимер К-23-Э(ЗН)	0,3070	0,2272	0,2238	—	—	142,12	112,7	129,5	—	—
Кремнийорганический лак КО-945	0,3998	—	—	—	—	185,1	—	—	—	—
Акриловый лак АС-16	0,4195	—	—	—	—	194,2	—	—	—	—

Покрытия на основе сополимеров винилиденфторида обладают высокими физико-механическими и влагозащитными свойствами, термо- и теплостойкостью и

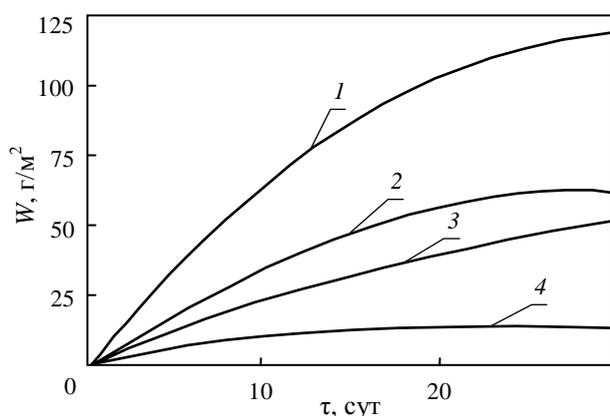


Рис. 2. Зависимость влагонабухания W стеклопластика на феноло-фурфурольном связующем от продолжительности увлажнения τ .

Испытуемые образцы: 1 — неокрашенный; 2—4 — окрашенный соответственно перхлорвиниловой, эпоксидной и фторопластовой эмалью

применяются в том случае, когда требуется защита стеклопластиков от увлажнения (рис. 2).

Покрытия на основе сополимеров трифторхлорэтилена и винилиденфторида могут эксплуатироваться при температурах до 250 °С, а на основе сополимеров тетрафторэтилена и винилиденфторида — до 300 °С. К сожалению, до настоящего времени не удалось синтезировать сополимер трифторхлорэтилена с винилиденхлоридом, который, если исходить из теоретических расчетов, должен обладать еще меньшей диффузионной проницаемостью.

Для защиты вышеуказанных систем покрытий от газорозийного и газокапельного изнашивания на их поверхность предлагается наносить фторкаучуковые покрытия.

На основе проведенных исследований по оценке термостойкости, теплостойкости, диффузионной проницаемости и эрозийной стойкости фторсополимеров были разработаны эмали ФП-5105 (ТУ 6-10-954-75), ФП-5190 (ТУ 6-10-1930-84) и КЧ-5185 (ТУ 6-10-1932-84) (табл. 6), которые с 1965 года применяются для защиты элементов конструкций из полимерных композиционных материалов в сверхзвуковых летательных аппаратах.

Таблица 6

Свойства фторсодержащих эмалей, применяемых в промышленности

Показатель	ФП-5105 (ТУ6-10-954-75)	ФП-5190 (ТУ6-10-1930-84)	КЧ-5185* (ТУ6-10-1932-84)
Теплостойкость, °С	250	300	250
Твердость покрытия**, усл. ед., не менее	0,4	0,5	0,12
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1	1	1
Прочность пленки эмали при ударе***, см, не менее	—	50	50
Стойкость покрытия к действию воды при температуре 20±2 °С, сут, не менее	5	5	3
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц, не более	0,03	0,005	0,2
Диэлектрическая проницаемость покрытия при частоте 10 ⁶ Гц, не более	3—5	3,5—4,5	10
Термостойкость покрытия, ч, не менее			
при 300±2 °С	4	—	4
при 350±2 °С	—	5	—

* На основе фторкаучука СКФ-32. ** Измерения маятниковым прибором типа МЭ-3. *** Измерения прибором типа У-1А.

Покрывтия из порошковых фторопластов

Отечественной промышленностью выпускается большое число марок фторопластов, пригодных для получения покрытий методом аэродисперсного нанесения. Наибольшее применение нашли порошковые фторопласты Ф-30П (ТУ П-236-70), Ф-40ДП (ТУ П-193-68) и Ф-40МП (ТУ П-311-71), покрытия из которых имеют высокие эксплуатационные характеристики. Требования к исходным порошкам покрытий приведены в табл. 7.

Качественные покрытия из фторопластов получаются, если порошки для напыления обладают высокой насыпной плотностью, хорошей растекаемостью, термостабильностью при температуре пленкообразования и минимально возможной молекулярной массой. Для повышения насыпной плотности перед началом работ проводят термообработку порошков. Покрытия наносят способом электроструйного напыления.

Физико-механические свойства фторопластовых покрытий приведены в табл. 8.

Фторопластовые покрытия могут длительно работать при повышенных температурах. Механические свойства пленок Ф-30П, Ф-49ДП, Ф-4М практически не изменяются после 2000 ч выдержки при температурах 130, 180 и 220 °С, соответственно. Адгезионные свойства покрытий в значительной степени определяются способом подготовки поверхности лакируемых изделий. Химическое модифицирование поверхности позволяет не только в 2—3 раза повысить

адгезию фторопластовых покрытий к алюминиевым изделиям, но и стабилизировать ее во времени, в том числе при эксплуатации в жидких средах.

Таблица 7

Требования к порошкам фторопластов

Показатель	Ф-30П	Ф-40ДП	Ф-4М
Внешний вид	Однородный белый порошок без видимых посторонних включений		
Влажность, %, не более	0,1	0,05	—
Насыпная плотность, г/см ³	0,24—0,6	0,35—0,6	0,45
Дисперсность, мкм, не более	200	150	150
Температура потери прочности, °С	226—240	255—280	265—285
Растекаемость, %, не менее	150	135—150	140
Термостабильность, %, не более	1,0	0,4—0,6	0,8

Таблица 8

Физико-механические свойства фторопластовых покрытий

Показатель	Ф-30П	Ф-40ДП	Ф-4М
Блеск, %	20—30	28—30	30—40
Плотность, г/см ³	1,68	1,68	2,11
Прочность на разрыв, МПа	35—40	22—28	16—19
Относительное удлинение при разрыве, %	200	100—150	100—250
Стойкость к удару, Н·см	500/500	500/500	500/500
Эластичность, мм	5	5	5
Интервал рабочих температур, °С	От -60 до +130	От -60 до +180	От -60 до +220
Абразивостойкость, мм/цикл			
при 20 °С	0,0096	0,0096	0,0072
при 120 °С	0,007	0,01	0,0072
при 190 °С	—	0,01	0,025

Защитные свойства покрытий из Ф-30П и Ф-40ДП достаточно высокие. Испытания образцов в самых разнообразных условиях (в тропической камере, гидростате, морской воде, 3%-ном растворе NaCl, 10%-ном растворе H₂SO₄, кипящем растворе Ca(NO₃)₂+NaNO₂, моющих составах, растворах гальванических ванн для химической и электрохимической обработки металлов) показали, что свойства защитных пленок после испытаний остаются на исходном уровне, коррозии не было обнаружено.

Покрытия из фторопластов Ф-30П и Ф-40ДП выдержали испытания в тропическом климате в течение 6 месяцев: коррозии не обнаружено, потеря блеска 5—15%, снижение механических свойств от 5 до 20%, необлученная сторона покрытия осталась без изменения.

Фторопласты различаются по грибостойкости: Ф-30П и Ф-40ДП неустойчивы (соответствуют баллу 3); Ф-4М устойчив (балл 1). Однако грибки и плесень легко счищаются с поверхности покрытий, механические свойства пленок при этом остаются на исходном уровне. Из-за наличия микропор покрытия из Ф-4М не рекомендуется использовать для длительной антикоррозионной защиты изделий.

Диэлектрические свойства покрытий высокие и практически не зависят от условий теплового старения.

Порошковые фторопласты используются для создания защитных, электроизоляционных, абразивостойких и антиадгезионных покрытий.

Антифрикционные органопластики на основе политетрафторэтилена

Для изготовления конструкций, функционирующих в условиях трения и износа, превосходным материалом являются фторполимеры, которые позволяют решить важную техническую проблему — обеспечение работоспособности без применения смазки, т. е. в условиях сухого трения.

В машиностроении широко используется антифрикционный материал — металлофторопласт. Основой этого материала служит малоуглеродистая сталь, на которую через слой меди нанесен пористый слой сферических частиц (диаметром около 0,1 мм) оловянной бронзы толщиной 0,3—0,4 мм; поры на всю глубину заполнены фторопластом, содержащим дисульфид молибдена. Из этой же смеси формируется тонкий поверхностный слой, закрывающий вершины наружных сферических частиц бронзы. В авиационной технике применение металлофторопласта ограничено, поскольку материал не обеспечивает достаточной долговечности в условиях, при которых работают шарнирные соединения, а именно: действие переменных динамических нагрузок, вибрации, превышение допустимой нормы величины Pv (произведение удельной нагрузки в зоне контакта на амплитудное значение скорости скольжения).

Для потребностей авиационной техники в ФГУП «ВИАМ» разработаны и широко внедрены в конструкции вертолетов и самолетов антифрикционные органо-

пластики: Оргалон АФ-1М-260 и Оргалон АФ-1М-500 (ТУ 1-595-11-391—2006).

Оргалон АФ-1М представляет собой полимерный композиционный материал, армированный комбинированной тканью из полимерных нитей двух типов: на основе полиимидных и политетрафторэтиленовых волокон. Полиимидные нити в составе Оргалона АФ-1М выполняют функцию силового каркаса, обеспечивающего работоспособность узла трения при действии повышенных механических нагрузок. Благодаря политетрафторэтиленовым нитям обеспечивается требуемое значение коэффициента трения, а также способность узла трения работать без смазки в процессе эксплуатации.

В качестве полимерной матрицы в антифрикционном органопластике используется фенолкаучуковое связующее АФК-101, за счет которого создается монолитность антифрикционного материала, достигается высокая прочность сцепления с металлической основой и работоспособность органопластика при температурах до 200 °С.

Для узлов трения на основе антифрикционного органопластика Оргалона АФ-1М характерны стабильная работоспособность (коэффициент трения не зависит от продолжительности работы, вплоть до полного износа покрытия), отсутствие износа материала контртела. Это позволяет значительно облегчить ремонт узлов трения, в которых на старой несущей основе заменяют только покрытие — при том же контртеле. Материал Оргалона АФ-1М коррозионно пассивен по отношению к конструкционным сталям 12Х18Н9Т, 30ХГСА, алюминиевым и титановым сплавам. Рабочий ресурс подшипников с покрытием из антифрикционного органопластика в 2,0—2,3 раза больше, чем с металлофторопластом.

Рекомендуемые области применения антифрикционного органопластика Оргалона АФ-1М: изготовление тяжело нагруженных узлов трения скольжения, работающих без смазки при температурах от –60 °С до +200 °С, защита от фреттинг-коррозии контактирующих поверхностей металлов, работающих при высоких нагрузках и номинально неподвижных, но испытывающих небольшие периодические относительные перемещения, в качестве герметизирующих и антифрикционных прокладок в различных механизмах и агрегатах.

Тяжело нагруженные узлы трения, изготовленные с использованием антифрикционного органопластика Оргалона АФ-1М, имеются в конструкциях вертолетов Ка-32, Ка-50, Ка-52, Ми-28, Ми-34 и др. (шарниры агрегатов несущей системы, шарниры системы управления, шарниры стоек шасси, шарниры крепления демпфера лопастей и др.), в конструкциях самолетов Ту-204, Су-38, Су-27 и др. (втулки в кронштейнах отклонения, механизм тяги, втулки в управлении закрылками, шарниры амортизаторов и системы уборки носового и основного шасси и др.).

Накопленный опыт эксплуатации показал высокую эффективность работоспособности антифрикционного органопластика Оргалона АФ-1М в тяжело нагружен-

ных узлах трения авиационных конструкций: увеличение в 2—5 раз ресурса подвижных соединений и их надежности в условиях повышенной запыленности, что особенно важно для вертолетов. Применение Оргалона АФ-1М позволяет сократить время и затраты на техническое обслуживание и ремонт, уменьшить количество деталей, металлоемкость и габариты подшипников.

Тканепленочные материалы на основе фторопластов

Одним из первых фторсодержащих материалов, примененных в авиационной технике, является облицовочный материал СТФ (ТУ 1-92-82-83). Этот материал представляет собой стеклолакоткань, пропитанную раствором низкомолекулярного фторопласта Ф-42Л или фторопласта Ф-26 в смеси органических растворителей. Используется для облицовки рыхловолокнистых теплозвукоизоляционных материалов.

Стеклолакоткани, изготовленные на основе фторопластов Ф-42Л и Ф-26, различаются рабочими температурами: стеклолакоткани на основе Ф-42Л имеют рабочую температуру до +80 °С, на основе Ф-26 — до +150 °С. Свойства стеклолакотканей марок СТФ в сравнении с другими облицовочными материалами на основе хлопчатобумажных или капроновых тканей с односторонним антипирированным нитроцеллюлозным покрытием, применяемыми для облицовки рыхловолокнистой теплоизоляции, приведены в табл. 9.

Для изготовления эластичных трудногораемых емкостей, а также для использования в качестве защитного материала в изделиях специального назначения разработана фторлоновая лакоткань марки ФЛТ-42 (ОСТ 6-05-5019-80), представляющая собой ткань из фторинового волокна (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена), пропитанную раствором фторопласта Ф-42Л в смеси органических растворителей.

Для облицовки деталей сложной конфигурации, в том числе двойной кривизны, в пассажирских самолетах и космических кораблях требуются эластичные декоративные материалы. Недостатком фторполимеров в качестве таких материалов является их повышенная жест-

кость. Требуемой эластичностью обладает композиция, состоящая из сополимеров трифторхлорэтилена и винилиденфторида при определенном их соотношении. Были разработаны составы данной композиции, рецептуры крашения, отработана технология введения наполнителей и красителей и составлена методика производства декоративно-отделочных материалов АТДМ, АТДМ-1 и АНДМ-Ф.

Декоративный материал АТДМ (ТУ 1-595-155-83) представляет собой стеклоткань с односторонним окрашенным фторполимерным покрытием, а декоративный материал АТДМ-1 — с двухсторонним покрытием.

Основой материала АНДМ-Ф (ТУ 17-21-08-07-82) служит фенилоновая ткань с окрашенным фторполимерным покрытием. Этот материал рекомендуется в качестве мягкой декоративной отделки самолета «Руслан».

Недостатком фторполимерной композиции, содержащей фторэластомер, является повышенная загрязняемость поверхности готового материала. Один из путей решения проблемы придания поверхности фторполимерного материала грязеотталкивающих свойств — увеличение содержания в цепи концевых CF_3 -групп (снижается поверхностное натяжение). Лучшие результаты среди исследованных фторполимеров получены при нанесении на поверхность материалов АТДМ, АТДМ-1 и АТДМ-Ф сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом.

Материал АТДМ-1 предназначается для получения декоративного облицовочного материала с рельефным рисунком марки АДДМ-П (ТУ 1-595-67-366-91) путем дублирования прессово-тепловым методом материала АТДМ-1 с объемным нетканым полотном марки АНМ, выполненным из аримидного (фенилонового) волокна. На данный материал получено авторское свидетельство (№ 1669224 от 08.04.1991 г.).

Свойства декоративных материалов на основе фторполимеров представлены в табл. 10.

Для декорирования деталей интерьера пассажирских самолетов и вертолетов (панели перегородок, потолочные панели) разработан многослойный защитно-

Таблица 9

Свойства облицовочных фторсодержащих материалов

Показатель	СТФ-А	СТФ-Б	СТФ-26	АЗТс *	АНАМс *
Поверхностная плотность, г/м ²	45–60	45–60	45–60	110	245
Ширина выпускаемого материала, см	65,0	65,0	65,0	82,0	74,0
Разрывная нагрузка полоски 25×100 мм, Н, не менее					
по основе	147(15)	147(15)	147(15)	205(20)	150(15)
по утку	98(10)	98(10)	98(10)	160(16)	135(13)
Горючесть	Трудногорающий			Самозатухающий	
Дымообразующая способность, Д ₄ **	1	1	1	—	—
Токсичность, класс опасности	4	4	4	2	2

* АЗТс — на основе капроновой ткани, АНАМс — на основе хлопчатобумажной ткани с антипирированным нитроцеллюлозным покрытием. ** Д₄ — удельная оптическая плотность дыма за 4 мин испытания.

Свойства декоративных материалов на основе фторполимеров

Показатель	АТДМ	Талка*	АНДМ-Ф	АДДМ-П	Винилискожа-Т*
Поверхностная плотность, г/м ²	200—260	480—520	120—160	500—540	320—420
Горючесть (критическая концентрация кислорода), %	41	40	36	41	22
Дымообразование (D _{макс}) в режиме тления	40	90	32	95	173
горения	45	84	28	83	102
Класс опасности	3	—	2	3	4
Грибостойкость, балл	1	3	0	1	3
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10 ⁸	10 ¹⁰	10 ⁸	10 ⁸	10 ¹⁴

* Искусственная кожа Талка на трикотажной основе из аримидного волокна с покрытием из фторполимера Ф-26 (разработана ИВНИИПИК (г. Иваново) совместно с НПО «Пластполимер»); Винилискожа-Т авиационная представляет собой хлопчатобумажную ткань с огнестойкой пропиткой, на которую нанесено антипирированное поливинилхлоридное покрытие.

декоративный материал «Полиплекс» (ТУ 8729-022-003003311-2003), отвечающий международным требованиям ИКАО (FAR-23, FAR-25) и отечественным нормам АП-25 по огнестойкости, дымо- и тепловыделению — как в свободном виде, так и в составе трехслойных сотовых панелей и стеклопластиков (табл. 11). Материал представляет собой стеклоткань с односторонним окрашенным полимерным покрытием на основе фторпласта и фторэластомера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом. Выпускается в одноцветном исполнении, гладкой фактуры. Недостатком «Полиплекса» является ограничение в использовании — только для плоских деталей и деталей с одинарной кривизной.

Таблица 11

Свойства многослойного защитно-декоративного материала «Полиплекс»

Свойство	Результаты испытаний
Масса 1 м ² , г	220±25
Горючесть	Трудногорающий (1)
время остаточного горения, с	0
высота прогорания, мм	40
Дымообразование в режиме горения*:	Слабодымящий (2)
D ₂	6
D ₄	7
D _{макс}	13
Тепловыделение	
максимальная скорость тепловыделения (пик), кВт/м ²	27
общее количество выделившегося тепла за 2 мин испытания, кВт·мин/м ²	3,0
Тепловыделение в составе трехслойной сотовой панели на фенольном связующем	
пик, кВт/м ²	41,0
общее количество тепла за 2 мин, кВт·мин/м ²	59,0

* D₂, D₄, D_{макс} — удельная оптическая плотность дыма за 2, 4 мин испытания и максимальная.

Материал «Полиплекс» рекомендуется для декорирования деталей стеклопластиков и трехслойных сотовых панелей, а также для ремонта декоративных покрытий деталей интерьера салонов самолетов и вертолетов. «Полиплекс» сохраняет свои свойства в интервале температур от -60 °С до +80 °С.

Фторакрилатные органические стекла

Уникальным достижением отечественной науки и промышленности было создание высокотеплостойких фторакрилатных органических стекол Э-2 и СО-200, не имеющих аналогов в мире, способных работать в конструкциях самолетов при температурах выше 200 °С. Эти стекла позволили создать легкие, надежные, безопасные детали остекления, которые используются в высокоскоростных отечественных самолетах ОКБ «МиГ» наряду с высокопрочными конструкциями из алюминиевых, титановых сплавов и сталей. В условиях эксплуатации при одностороннем аэродинамическом разогреве фторакрилатные органические стекла марок Э-2 и СО-200 выдерживают температуру до 230—250 °С. Детали остекления успешно эксплуатируются в течение 10, 15 и более лет.

Результаты научных исследований, стендовых испытаний, а также опыт многолетней эксплуатации фторорганических стекол практически доказали работоспособность фторакрилатных стекол в деталях остекления в конструкциях самолетов при температурах выше температуры размягчения стекол в условиях перепада температур по толщине органического стекла. При максимальных режимах полета температуры внешней поверхности оргстекол соответствуют температурам, отвечающим области высокоэластического состояния материала.

Ряд основных показателей механических свойств фторакрилатных органических стекол СО-200 и Э-2, нового теплостойкого органического стекла ВОС-2 и серийного полиметилметакрилатного стекла СО-120А (для сравнения) приведен в табл. 12.

Таблица 12

Механические свойства фторакрилатных стекол				
Показатель	ВОС-2	СО-200	Э-2	СО-120А*
Прочность при растяжении, МПа	83	78	83	81
Относительное удлинение при разрыве, %	5,7	6,0	3,8	4,0
Модуль упругости при 20 °С, МПа	4200	2910	3400	3400
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	23	28	21	16,5

* Полиметилметакрилатное стекло.

Фторсилоксановые герметики

В качестве основы герметиков практическое применение нашли полисилоксаны, содержащие γ -трифторпропильный радикал. Введением в силоксаны этого радикала, а также некоторых других, в частности, гексафторпропенового и перфторалкильных групп, удалось получить разнообразные по строению и свойствам фторсилоксаны — новый класс высокомолекулярных соединений, сочетающих свойства карбоцепных фторполимеров и полиорганосилоксанов.

Промышленное производство эластомеров, включающих γ -трифторпропильный радикал, освоено в разных странах, но наиболее успешно и широко был налажен выпуск этой продукции в США и СССР для авиационной и космической промышленности. Основным производителем фторсилоксановых эластомеров и герметиков на их основе является фирма «Dow Corning», а также «General Electric» и «SWS Silicones» (США).

На основе фторсилоксанов фирмой «Dow Corning» разработаны герметики 94-002, 94-011 и 94-031. Герметик 94-002 работоспособен при температурах от -57 °С до $+260$ °С, он стоек к тетраоксиду азота, озону, диметилгидразину, а также к авиационным топливам и маслам. Имеет высокую адгезию не только к алюминиевым и титановым сплавам, нержавеющей стали, но и к стеклу, полисилоксановым резинам, фенольным и полиэфирным смолам. Для вулканизации герметика при герметизации не требуется нагревания.

Герметик 94-002 может применяться и в качестве покрытия 94-009, наносимого из раствора герметика в метилпропилкетоне и вулканизирующегося также без нагревания.

Герметики 94-011 и 94-031 представляют собой невулканизирующиеся пасты, стойкие к воздействию топлив и масел в интервале температур от -57 °С до $+204$ °С, к вибрации, ударным и циклическим температурным нагрузкам. Для герметизации используются специальные ручные выдавливающие устройства.

Перечисленные материалы нашли широкое применение для герметизации самолетов DC-8 и DC-9 фирмы «McDonnell-Douglas» и T-38 и F-5 фирмы «Northrop». Эти герметики обладают высокой тепло- и химической стойкостью, в том числе к авиационным топливам, а также хорошими механическими и диэлектрическими свойствами.

В дальнейшем был разработан однокомпонентный герметик 94-2817 фирмы «Dow Corning», заменивший герметик 94-002 и предназначенный для применения в авиакосмической, авиационной и автомобильной промышленности в конструкциях, где возможно воздействие на герметизирующие слои топлив, масел и растворителей.

Вулканизованный герметик имеет твердое резиноподобное состояние. Как и герметик марки 94-002, сохраняет эластичность в интервале температур от -57 °С до $+260$ °С; обладает адгезией к коррозионностойким сталям, титановым и алюминиевым сплавам, эпоксидам, сложным полиэфирам, фенопластам, резинам на основе силоксановых каучуков, стеклу и пробкам.

Материалы фирмы «Dow Corning» нашли широкое применение для герметизации топливных кессон-баков — как вулканизирующиеся герметики (для поверхностной герметизации), так и невулканизирующиеся (для внутришовной герметизации). К первому типу относятся герметики марок 730 — влаго-, атмосферостойкий, работоспособный в интервале температур от -57 °С до $+260$ °С, и Q₄-2817, имеющий более высокую условную прочность при разрыве по сравнению с герметиком 730 и лучше сохраняющий физико-механические свойства при высоких температурах. Этот материал применяется в топливных кессон-баках самолета F-111. К вулканизирующимся относятся и некоррозионно-активные герметики 58733 и X5878.

Представителями второго типа топливо- и маслостойких фторсилоксановых герметиков, работающих в интервале температур от -57 °С до $+232$ °С, обладающих виброударостойкостью, является (так же, как и упомянутый выше 94-011) герметик Q₄-2805, применяемый в самолетах F-15, F-18, F-14 и A-6, а также герметик 94-031, применяемый в самолетах B-1B и F-4. Для изменения текучести и повышения качества герметизации в ряде случаев в состав обоих герметиков вводят полистирольные микросферные частицы. К такому же типу относится разработанный совместно со специалистами авиационной базы ВВС «Wright Patterson» герметик X 42885, в который в качестве наполнителя вводится вулканизованный фторсилоксановый эластомер, что способствует лучшему заполнению зазоров.

Фирмой «General Electric» разработан однокомпонентный, также вулканизирующийся при комнатной температуре герметик марки FRV1106. Он применяется в качестве герметизирующего слоя в трубопроводах для горячих веществ и растворителей, в топливных кессон-баках, а также для склеивания резин на основе фторсилоксанового каучука со стеклом, алюминиевыми сплавами, полибутилентерефталатом, фенольными смолами.

Фирмой «Shin — Etsu Chemical Corporation» разработаны быстровулканизирующиеся фторсилоксановые

герметики. Они содержат (масс. ч.): 100 полиорганосилоксанов; 5—100 диоксида кремния в качестве наполнителя; 0,01—5 органических пероксидов состава ROOCOR или ROOCOROCOOR, 0,01—2 сшивающих агентов с молекулярной массой до 10000, содержащих в молекуле ≥ 2 аллильных, (мет)акрильных, эпокси- или алкоксигрупп. Полиорганосилоксаны соответствуют формуле $R_a^1R_b^2R_c^3SiO_{4-a-b-c}$ (R^1 — трифторпропил; R^2 — алкил C_{2-8} ; R^3 — алкил C_{1-8} или арил; $a = 0,96$ — $1,01$; $b = 0,0001$ — $0,01$; $c = 0,96$ — $1,06$; $a + b + c = 1,98$ — $2,02$; R^4 — R^6 и R^8 — алкил C_{3-10} ; R^7 — углеводородный радикал C_{2-8} , возможно, с атомами кислорода).

Исследование фторсилоксановых герметиков в электрическом поле во влажной среде в течение более 1 года показало нестабильность их диэлектрических свойств. С учетом рецептурных факторов и условий эксплуатации был разработан новый фторсилоксановый компаунд с сопротивлением более 10^{10} Ом, которое сохранялось после 18-месячной выдержки при 70°C в условиях 100%-ной относительной влажности.

Широкое применение фторсилоксановые герметики нашли также и в конструкциях европейских самолетов «Каравелла» и «Конкорд».

Первые отечественные фторсилоксановые герметики — материалы ВГФ-1 и ВГФ-2. Эти герметики на основе фторсилоксановых каучуков не содержат растворителя, при вулканизации практически не дают усадки, а в вулканизованном виде мягкие и эластичные. Плотность обоих герметиков $1,75\text{ г/см}^3$, условная прочность при растяжении не менее 1,3 МПа, относительное удлинение не менее 130%, жизнеспособность ВГФ-1 0,5—24 ч, ВГФ-2 3—7 ч. Предназначены для герметизации металлических соединений, работающих в среде топлив Т-5, Т-6 и марки нафтил в интервале температур от -60°C до $+250^\circ\text{C}$ (ВГФ-1 — для поверхностной герметизации, ВГФ-2 — для внутришовной).

Дальнейшие работы в области создания герметиков позволили существенно улучшить рабочие характеристики фторсилоксановых герметиков. В табл. 13 указа-

ны основные свойства герметиков ВГФ-4-10, ВГФ-7-10, ВГФ-4-8 и ВГФП. Герметики ВГФ-4-10 (пастообразный) и ВГФ-7-10 (вязкотекучий) предназначены для поверхностной герметизации. Оба герметика трехкомпонентные, отличаются высокой скоростью вулканизации при комнатной температуре, адгезия их к металлам и покрытиям обеспечивается через систему подслоев. Герметики ВГФ-4-8 и ВГФП предназначены для внутришовной герметизации. Они обладают устойчивостью к деструкции и сохраняют свойства на удовлетворительном уровне в процессе нагревания при высокой температуре при ограниченном контакте с топливом и атмосферой.

Герметик ВГФП имеет одно существенное преимущество перед кремнийорганическими, в том числе фторсилоксановыми герметиками. Для кремнийорганических герметиков характерны высокие значения температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha \cdot 10^6 = 180$ — 200 град^{-1}). При нагревании таких материалов в замкнутом контуре вследствие значительного увеличения их объема происходит выдавливание части материала, возникают напряжения, приводящие к растрескиванию герметика. Герметик ВГФП лишен этого недостатка. Он имеет пониженный температурный коэффициент линейного расширения и может использоваться для пазовой герметизации и герметизации путем заполнения объема. Из всех фторсилоксановых герметиков, предназначенных для внутришовной герметизации, герметик ВГФП наиболее устойчив к деструкции. Ресурс работы этого герметика в топливе и в воздушной среде при температуре 280°C составляет 100 ч.

Последняя разработка в области фторсилоксановых герметиков — герметик ВГМ-4. Необходимость его разработки связана с тем, что с 1996 года фторсилоксановые герметики типа ВГФ изготавливаются на импортном сырье. В качестве основы в новом герметике использован новый фторсилоксановый каучук СКТНФТ-100-Лест, наполненный оксидом цинка отечественного производства, в отличие от всех фторсилоксановых

Таблица 13

Свойства фторсилоксановых герметиков отечественного производства

Показатель	ВГФ-4-10	ВГФ-7-10	ВГФ-4-8	ВГФП
Консистенция	Пастообразная	Вязкотекучая	Пастообразная	Пастообразная
Цвет	Белый	Голубой	Белый	Белый
Жизнеспособность, ч	3—7	1—3	3—10	2—8
Продолжительность вулканизации, ч	24—72	18—30	72—120	72
Условная прочность на разрыв, МПа	2,3—3,5	2—2,4	2,5—3,8	2—3,2
Относительное удлинение при разрыве, %	90—130	120—160	120—150	60—120
Твердость по Шору, усл. ед.	40—60	40—50	40—60	65—72
Предел прочности при расслаивании от алюминиевого сплава Д16, кН/м,	1,2—1,5	1,3—1,6	1,2—2	1,1—1,4
Интервал рабочих температур, $^\circ\text{C}$	От -60 до $+300$	От -60 до $+250$	От -60 до $+280$	От -60 до $+280$
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, град^{-1}	—	—	200	30

герметиков, в которых наполнителем служит диоксид титана марки ТС, производимый на Сумском химкомбинате (Украина). Отличительными особенностями нового герметика являются высокое сопротивление тепловому старению и меньшая токсичность.

Резины на основе фторсилоксановых эластомеров

Фторсилоксановые каучуки (полиметил(3,3,3-трифторпропил)силоксаны) обладают комплексом уникальных свойств. Они сохраняют эластичность при воздействии растворителей, масел, смазок в широком интервале температур (от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$), имеют высокую плотность и вследствие этого отличаются пониженной влагопроницаемостью и газопроницаемостью, а также озоностойкостью и большим сопротивлением старению в сочетании с хорошими диэлектрическими показателями. Особые свойства фторсилоксановых каучуков обусловлены наличием высокополярной трифторпропильной группы.

Фторсилоксановые каучуки лучше противостоят действию слабых кислот и агрессивных растворов солей, неполярных и малополярных углеводородных растворителей, чем другие типы силоксановых каучуков, однако подвержены влиянию некоторых полярных растворителей (сложных эфиров, кетонов). Ацетон и некоторые другие кетоны, а также эфиры вызывают набухание и способствуют размягчению вулканизатов на основе фторсилоксанов. Совмещение фторсилоксанового каучука с различными силоксановыми каучуками позволяет получить смеси, обладающие стойкостью к определенным растворителям. Комбинируя эти каучуки, можно добиться стойкости вулканизатов к действию и масел, и ацетона.

Все силоксановые каучуки имеют очень низкие температуры стеклования и как следствие высокую морозостойкость, а при замещении метильных групп полярными — галогеналкильными, цианалкильными, арильными, полифторарильными — температура стеклования возрастает (как правило, пропорционально мольной доле таких групп). Температурный интервал эксплуатации резин на основе отечественных фторсилоксановых эластомеров от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Фторсилоксановые эластомеры выпускаются в чистом виде и в виде маточных смесей (наполненные, но без вулканизирующей группы), которые вулканизируются горячим способом с использованием пероксидов. Основные свойства отечественных

фторсилоксановых эластомеров приведены в табл. 14.

На основе фторсилоксановых эластомеров марок 51-1434, 51-1570, 51-1479 выпускаются резины для деталей авиационной промышленности. Основным достоинством фторсилоксановых резин 51-1434, 51-1570 и 51-1479 является широкий температурный интервал работоспособности в различных средах (топливах, маслах и воздухе). Производятся также резины марки ФС для других отраслей промышленности:

ФС-55-1, температура эксплуатации от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$; ФС-55-2, температура эксплуатации $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде растворителей, масел и смазок; ФС-55-3 и ФС-55, для нужд в электротехнической, автомобильной и других отраслях промышленности, температура эксплуатации от $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+175\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ФС-55-3), от $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ФС-55).

Свойства резин на основе фторсилоксановых каучуков зависят от содержания трифторпропильных силоксановых звеньев. Лучшей стойкостью к топливам и растворителям обладает резина на основе каучука, в котором все звенья в макромолекулах включают трифторпропильные группы. Однако увеличение содержания трифторпропильных групп, обеспечивающее работоспособность резин в жидких углеводородных средах, значительно снижает морозостойкость резин при сжатии. Тем не менее резины на основе фторсилоксановых каучуков являются наиболее морозостойкими материалами, работающими в топливах и других углеводородных средах.

Что касается механических свойств резин на основе фторсилоксанов, то все они теряют эластичность и прочность в результате старения при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, так что температура эксплуатации ограничивается верхним пределом $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Технологии изготовления резиновых смесей в России и за рубежом существенно различаются. Зарубежная технология осуществляется в две стадии: на первой стадии в смесителе готовят маточную смесь (без вулканизирующей системы), которую после выгрузки из смесителя охлаждают; вторая стадия проходит на вальцах — в маточную смесь добавляют вулканизирующие вещества и пигменты, затем смесь подается на операцию удаления посторонних примесей. При двухстадийном процессе сокращается время смешивания, повышается степень диспергирования сыпучих ингредиентов и улучшаются физико-механические свойства резин.

На отечественных заводах изготовление фторсилоксановой резины осуществляется в одну стадию на вальцах по технологии переработки каучуков общего назначения. При такой технологии

Таблица 14

Свойства отечественных фторсилоксановых эластомеров

Показатель	СКТФТ-25	СКТФТ-50	СКТФТ-100	СКТФТ-100П*
Молекулярная масса	500—700	500—700	500—900	700—2000
Термостабильность (3 ч, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), %	3,0	3,0	3,0	2,0
Предел прочности на разрыв, МПа	6—7	6,4	5,9	8,8—1,1
Относительное удлинение, %	300—400	170	200	250—310
Остаточная деформация, %	10	10	10	5—10

* П — повышенной прочности.

макромолекулярная структура каучука претерпевает механохимическую деструкцию, кроме того, имеет место неравномерное распределение компонентов в фторсилоксановой смеси, что приводит к снижению прочности и потери эластичности — основных эксплуатационных свойств вулканизатов. Подобная технология используется для производства фторсилоксановых резин 51-1434, 51-1570.

Отличительной особенностью фторсилоксановых эластомеров является низкое межмолекулярное взаимодействие, что приводит к невысоким физико-механическим свойствам ненаполненных вулканизатов. Поэтому в состав фторсилоксановых смесей вводят ряд ингредиентов: наполнитель, антиструктурирующую и термостабилизирующую добавки, вулканизирующий агент.

В качестве наполнителя применяют аэросил (кремнезем со значительным количеством гидроксильных групп силанольного типа). Аэросил весьма активен по отношению к силоксановым каучукам и вызывает образование гель-фракции в их массе уже при комнатной температуре. В результате взаимодействия силанольных групп каучука и аэросила резко возрастает вязкость резиновой смеси даже при кратковременном хранении, что делает ее непригодной для переработки. Поэтому в резиновые смеси на основе фторсилоксановых каучуков, содержащие аэросил, вводят антиструктурирующие добавки для регулирования процесса структурирования. Широкое применение получил метилфенилдиметоксисилан (торговая марка «продукт СМ-2»). Рекомендуются использовать и другие алкоксисиланы, а также диметокси- и диэтоксидиметилполисилоксаны, как содержащие, так и не содержащие винильные группы. Такие соединения могут оказаться технологически более удобными, чем СМ-2, к тому же их синтез более доступен.

Аэросил, модифицированный кремнийорганическими соединениями на стадии изготовления смеси, придает резинам пониженную прочность, что, вероятно, связано с частичным структурированием в начальный момент изготовления смеси.

Вулканизирующим агентом служат органические пероксиды, вызывающие образование вулканизационной сетки в результате реакции с винильными группами, входящими в состав макромолекул каучука. В процессе старения продукты термических превращений пероксидов — свободные радикалы и органические кислоты — способствуют соответственно либо дополнительному сшиванию, либо деструкции макромолекул каучука.

Одновременно с радикальным гомолитическим распадом разложение оксидов может протекать и гетеролитически, что приводит к образованию побочных продуктов (спиртов, кетонов, кислот). Продукты распада пероксида диффундируют из массы вулканизата или остаются в полимере и влияют на свойства вулканиза-

тов, поэтому режим процесса вулканизации оказывает большое влияние на конечные свойства резин.

Влияние типа органического пероксида наиболее существенно на процесс старения резин. По влиянию на термостойкость резин пероксиды располагаются в следующем порядке: ди-*трет*-бутил > дикумил > 2,5-диметил(2,5-ди-*трет*-бутил)пероксигексан > 2,4-дихлорбензоил > бензоил. Слишком высокое содержание пероксида также снижает термостойкость вулканизатов. Наибольшая термостойкость фторсилоксановых резин обеспечивается при использовании наполнителей нейтрального характера и органических пероксидов с нейтральными продуктами распада.

За рубежом в качестве вулканизирующего агента широко используется пероксид под торговой маркой «Пероксимон F40» [ди-*трет*-бутилпероксиизопропил)бензол], в России в основном применяются пероксиды марок Перкадокс и Луперко (дикумилпероксид). Как показывают исследования, физико-механические свойства вулканизатов на основе этих пероксидов не имеют существенных различий.

Термостойкость вулканизатов можно повысить с помощью термостабилизаторов, в качестве которых применяют оксиды Fe, Ti, Ce и др. Предположительно атомы металла термостабилизатора могут внедряться в силоксановую цепь фторсилоксанового полимера и оказывать ингибирующее действие на термоокислительную деструкцию. При этом на термостойкость полимера оказывает заметное влияние природа металла в соединении. Защитное действие термостабилизаторов зависит также и от условий термического старения, рецептуры смеси и строения каучука. Эффективность термостабилизаторов значительно снижается в присутствии кремнеземных наполнителей и резко возрастает при повышении содержания метилвинильных звеньев в каучуке. По снижению эффективности термостабилизаторы на основе различных металлов можно расположить в ряд: Zr > Ti > Fe > Cu > Co > Zn > Al.

Комбинирование оксидов металлов дает суммарное действие на свойства вулканизатов. Оксид кадмия и α -оксид алюминия оказывают модифицирующее действие только в резиновых смесях на основе фторсилоксановых каучуков. Такие смеси обладают повышенной твердостью и отличаются меньшим структурированием при хранении.

Данный обзор наглядно демонстрирует ту важную роль, которую играют фторполимерные материалы и изделия из них в авиационной технике. Очевидно, что функциональные свойства фторполимеров далеко еще не реализованы, и эти материалы имеют перспективу более широкого применения в авиационной и других высокотехнологичных отраслях промышленности.