

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 внутривальной 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 BBC «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 горючих 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 °С 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 г/см³, 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 °С до +250 °С (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 указаны

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 деформации 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 деформации. Ресурс работы этого герметика в топливе и в воздушной среде при температуре 280 °С 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 СКНФТ-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, °С	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°C до $+250^{\circ}\text{C}$), 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°C до 150°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 отече-

ственных 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°C до $+100^{\circ}\text{C}$; ФС-55-2, температура эксплуатации -60°C до $+100^{\circ}\text{C}$ 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°C до $+175^{\circ}\text{C}$ (ФС-55-3), от -55°C до $+200^{\circ}\text{C}$ (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°C , так что температура эксплуатации ограничивается верхним пределом $\sim 200^{\circ}\text{C}$.

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°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.