

УДК 621.792

Д.М. Герасимов¹, М.А. Илюхина¹, П.А. Глазов¹**НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ
В СОСТАВЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45

На основании ряда научных источников выполнены работы по анализу и обобщению обзорной информации, посвященной истории развития и сопоставлению характеристик отечественных и зарубежных кремнийорганических герметизирующих материалов и применению герметиков, изготавливаемых на основе низкомолекулярных кремнийорганических каучуков и фторсилоксановых каучуков. Рассмотрены особенности применения низкомолекулярных силоксановых каучуков при изготовлении герметизирующих материалов. Проведен сравнительный анализ герметиков и компаундов типа ВИКСИНТ, а также герметиков типа ВГФ.

Ключевые слова: полимеры, герметики, кремнийорганические композиции, фторсилоксаны, полимерная композиция, низкомолекулярные каучуки, компаунды.

D.M. Gerasimov¹, M.A. Iluhina¹, P.A. Glazov¹**LOW-MOLECULAR ORGANOSILICONE RUBBERS
IN SEALANT COMPOSITIONS (review)**

Being based on a number of sources works on data and synthesis of survey information of the devoted history of development, the comparison of properties of domestic and foreign organosilicon sealant materials and application sealants made on the basis of low-molecular organosilicon and fluorosiloxane rubbers. Features of application of low-molecular weight siloxane rubbers are considered when manufacturing pressurizing materials. The comparative analysis sealants type of VICSINT, compounds and type of VGF.

Keywords: polymers, sealants, silicone composition, fluorosilicone sealant, polymer composition, low-molecular weight siloxane rubbers, compounds.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Особый класс полимерных материалов – это эластомеры, они легко подвергаются деформации под нагрузкой и могут восстанавливать свою форму после ее снятия. К такому классу материалов относят резины, каучуки, герметики, компаунды, термоэластопласты [1].

Герметики схожи по свойствам с жидкой резиной, отверждаемой при комнатной температуре. Их в виде полуфабрикатов используют для герметизации элементов металлоконструкций композиционных материалов – вязкотекучая консистенция герметиков позволяет обеспечить герметичность материалов в условиях изменения давления, температур и нагрузок; после вулканизации герметики переходят в резинообразное состояние [2].

Герметики, вулканизирующиеся без применения повышенных температур и изготовленные на базе низкомолекулярных каучуков, нашли широкое применение,

поскольку отвечают требуемым эксплуатационным свойствам (после вулканизации), таким как рабочие температуры, физико-механические, адгезионные, антикоррозионные свойства и др. [3].

Герметики представляют собой сложные многокомпонентные системы на полимерной основе, содержащие различные химические вещества – наполнители, высокомолекулярные соединения, стабилизаторы, вулканизующие системы и т. п. Наибольшее применение для герметизации нашли вулканизующиеся материалы на основе каучуков, так как они в большей степени отвечают требуемым эксплуатационным свойствам: физико-механическим, адгезионным, коррозионным, температурному диапазону работоспособности.

Вулканизующиеся герметики под воздействием специальных сшивающих агентов, вводимых в герметизирующие пасты перед герметизацией, претерпевают необратимые физико-химические изменения, превращаясь в резиноподобный материал.

Герметики на основе кремнийорганических эластомеров благодаря высокой тепло- и морозостойкости, устойчивости к действию озона, света, других факторов старения, а также отсутствию растворителей и простоте их переработки широко применяются в различных отраслях промышленности.

Кремнийорганические герметизирующие материалы

Кремнийорганические каучуки (олигомеры) и материалы на их основе имеют характерные для них свойства – термо- и морозостойкость, радиационную и атмосферную стабильность, физиологическую инертность, высокие диэлектрические показатели. Области их применения не исчерпаны до настоящего времени – к ним относятся авиационное машиностроение, строительство, электроника и другие виды техники [4].

Первые рекламные сообщения о силиконовых материалах холодного отверждения (силэстик RTV) в зарубежной научно-технической литературе появились в 1957 г. [5]. Разработкой кремнийорганических герметиков за рубежом занимаются более 20 известных фирм, например General Electric, Dow Corning, Wacker и др.

Характеристики герметиков и компаундов фирмы Dow Corning, наиболее приближенные к свойствам герметизирующих материалов разработки ФГУП «ВИАМ», представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики компаунда и герметиков типа RTV

Свойства	Значения свойств для материала марки				
	Компаунд 1-4105	744 RTV	3140 RTV	3145 RTV	RTV-31
Продолжительность полной полимеризации, ч	–	24	72	48	–
Условная прочность при разрыве, МПа	0,3	2,8	3,1	6,5	>2,0
Относительное удлинение при разрыве, %	–	680	–	680	>300
Твердость, усл. ед.	64	37	34	47	–
Плотность, кг/м ³	1040	1400	1030	1120	–
Цвет	Прозрачный	Белый	Прозрачный	Серый	Белый
Интервал рабочих температур, °С	-65÷+200	-65÷+200	-65÷+200	-65÷+200	-54÷+204 (кратковременно – до 316)

К основным отечественным научным и опытно-промышленным центрам в области кремнийорганических герметизирующих материалов наряду с ФГУП «ВИАМ»

можно также отнести АО «ГНИИХТЭОС» и ФГУП «НИИСК им. С.В. Лебедева». Данные организации занимаются полным научно-технологическим циклом производства – от синтеза и разработки экспериментальных партий до выпуска на коммерческой основе низкомолекулярных силиконовых жидкостей, каучуков, смол и других компонентов для изготовления силиконовых эластомеров, а также силиконовых герметиков. В настоящее время перечень разработанной продукции каждой организации составляет до 30 наименований [6–8].

Разработкой рецептур, технологии производства, изучением свойств и поиском новых областей применения композиций АО «ГНИИХТЭОС» занимается более 35 лет. На разных стадиях исследований в них принимали участие многие ученые института – Е.А. Чернышев, В.В. Северный, В.Д. Шелудяков, В.М. Копылов, В.М. Дьяков и другие.

В общем виде герметизирующие композиции производства АО «ГНИИХТЭОС» можно разделить на три группы:

- отверждающиеся по реакции полиприсоединения;
- перекисной вулканизации;
- вулканизируемые под действием УФ-облучения.

Материалы первой группы разработаны в середине 1970-х годов С.Р. Нанушьяном и В.В. Северным с сотрудниками и представляют собой композиции на основе олиговинилсилоксанов различного состава и строения, вулканизирующиеся при нагревании по радикальному механизму под влиянием перекисных инициаторов типа дикумилпероксида.

Основным недостатком подобных материалов является необходимость их вулканизации при высоких температурах (до 220 °С), что в ряде случаев ограничивает возможность их применения [9].

Материалы второй группы не требуют нагрева, их вулканизация может протекать с высокой скоростью при комнатной температуре и даже при отрицательных температурах [10].

Вулканизация композиций (как правило, смеси алекинил- и гидридолигоорганосилоксанов различных составов и строения) протекает под воздействием катализаторов – комплексных соединений платины с ненасыщенными кремнийорганическими лигандами [11].

Основные эксплуатационные характеристики герметиков разработки АО «ГНИИХТЭОС» представлены в табл. 2 [12, 13].

Таблица 2

Характеристики герметиков типа Эласил

Свойства	Значения свойств для герметика марки				
	137-185	137-83	137-180	137-181	137-481
Продолжительность образования поверхностной пленки, ч	<3	>1	>3	>30	>1
Условная прочность при разрыве, МПа	>2	>2	>0,1	>0,8	>1,2
Относительное удлинение при разрыве, %	–	>200	>80	>500	>220
Адгезионная прочность к алюминиевому сплаву, кН/м	–	>0,02	–	>0,04	>0,02
Теплопроводность, Вт/(м·К)	1,6	0,6	0,18	0,4	0,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	<0,01	<0,02	<0,01	<0,005	<0,02
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	<6,0	<4,3	<3,0	<4,0	<4,3
Интервал рабочих температур, °С	-50÷+200	-60÷+250	-60÷+200	-45÷+150	-60÷+250

ФГУП «НИИСК им. С.В. Лебедева» также является крупным предприятием, занимающимся разработкой и производством силоксановых мономеров и каучуков, где в 1950–1960 гг. (параллельно с США) была разработана методика получения мономеров и синтеза полимерных силоксанов, реализованная на опытном заводе ФГУП «НИИСК» и на Казанском заводе синтетического каучука.

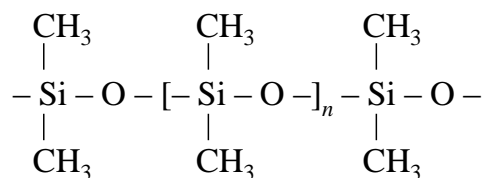
Кремнийорганические материалы разработки и производства ФГУП «ВИАМ»

Кремнийорганические герметики типа ВИКСИНТ

Первые отечественные герметизирующие материалы на основе жидких полидиметилсилоксановых каучуков были разработаны в 1957–1958 гг. в ВИАМ. Эти материалы были внедрены в авиастроение и получили общую аббревиатуру ВИКСИНТ (ВИамовская Композиция СИликоновая Не требующая Термоотверждения) [14].

Материалы группы ВИКСИНТ отличаются процессом вулканизации, проходящим без использования повышенных температур за счет каталитической поликонденсации в присутствии катализаторов на основе солей олова и титана с полифункциональными силанами («холодная вулканизация» силоксанов).

Низкомолекулярные α,ω -диоксидиметилсилоксаны линейного строения:



обладают следующими свойствами:

- вязкотекучей консистенцией (вязкость в зависимости от марки силоксана в интервале от 90 до 1080 с);
- сниженным дипольным моментом между связью –С–Н, что приводит к повышенной устойчивости к воздействию высоких температур;
- оптической прозрачностью как в исходном состоянии, так и после вулканизации [15].

Первые герметики группы ВИКСИНТ марок У-1-18 и У-2-28 разработаны на основе низкомолекулярных полимеров, отверждаемых «холодной вулканизацией», поэтому их применяют во многих отраслях промышленности. Эти герметики, так же как и материалы более поздней разработки марок – У-4-21, У-4-21М и ВИАТ, используют при температурах от -60 до +300 °С в воздушной среде для герметизации поверхностей. Герметик У-2-28 обладает деструктивной устойчивостью при температуре до +250 °С без доступа воздуха и имеет возможность работать внутри шва.

Для упрощения процесса применения герметизирующего материала во время технологических операций, изготавливается однокомпонентный герметик ВГО-1. При его применении не требуются операции развески или нагрева, материал готов к работе вне лабораторных условий. Материал используют путем выдавливания из тубы и затем выравнивают шпателем.

Еще одним материалом, применяемым на воздухе и в условиях замкнутого объема, на основе полидиметилсилоксановых полимеров является герметик У-10-80. Его применяют в качестве выравнивающего слоя в составе термостойких покрытий и как герметик при температурах от -60 до +300 °С в воздушной среде, а также от -60 до +400 °С без доступа воздуха.

Герметик У-20-99, а также его модификация – герметик серо-голубого цвета (окраска изделия) У-20-92, являются уникальными материалами, разработанными на основе полидиметилсилоксановых полимеров. Герметик У-20-92 разрабатывался как материал ремонтного назначения для авиационной техники, в которой использовались кремнийорганические герметики типа ВИКСИНТ, чье промышленное производство было утрачено [16, 17].

Основные эксплуатационные характеристики герметиков типа ВИКСИНТ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики герметиков типа ВИКСИНТ

Свойства	Значения свойств для герметика марки							
	У-1-18	У-2-28	У-4-21	ВГО-1	У-10-80	ВИАТ	У-20-99	У-20-92
Жизнеспособность, ч	0,5–6,0	3,0–8,0	0,5–6,0	$\geq 0,17$	2,0–8,0	0,5–5,0	0,5–2,0	0,5–2,0
Условная прочность при разрыве, МПа	$\geq 2,1$	$\geq 1,9$	$\geq 1,5$	$\geq 2,0$	$\geq 1,8$	$\geq 0,14$	$\geq 1,5$	$\geq 2,0$
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	$\geq 1,4$	$\geq 1,3$	$\geq 0,5$	$\geq 1,7$	$\geq 1,0$	$\geq 1,0$	$\geq 1,0$	$\geq 1,0$
Твердость после деструкции, усл. ед.	–	≥ 18	–	–	≥ 18	≥ 25	–	–
Плотность, кг/м ³	2200	2200	1350	1900	1970	1400	1950	1900

Кремнийорганические компаунды типа ВИКСИНТ

Для герметизации радиоэлектронной техники на основе полидиметилсилоксановых полимеров разработаны кремнийорганические компаунды типа ВИКСИНТ – ПК-68, ПКФ-68, К-68, К-18, КТ-73, КТМ, совместимые с магнитомягкими материалами (ферриты, пермаллои) радиоэлектронной аппаратуры. Компаунды применяют при температурах от -90 до +250 °С (при 300 °С кратковременно) на воздухе. Как правило, к ним предъявляют невысокие требования по физико-механическим свойствам и их используют для заливки, что позволяет добавлять в их состав повышенное количество наполнителей; при комнатной температуре в присутствии аминного катализатора компаунды переходят в резиноподобное состояние.

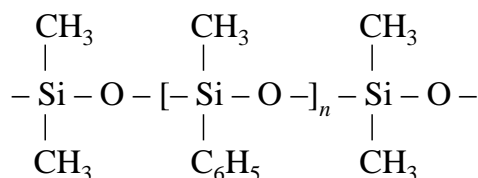
Применение компаундов благодаря их высоким диэлектрическим свойствам в широком диапазоне температур, повышенной термостойкости при эксплуатации в разреженных слоях атмосферы в сочетании с эластичностью и инертностью позволило решить многие проблемы при создании радиоэлектронного оборудования. Поэтому они также использовались в приборостроении космического назначения, в том числе в изделиях типа «Союз–Аполлон» и «Союз-2» [18].

Компаунды отличаются следующими особенностями: компаунд ПК-68 прозрачен, а компаунды К-68 и К-18 в тонких слоях полупрозрачны, благодаря чему возможно проводить дефектацию и местный ремонт залитых изделий в процессе изготовления и эксплуатации; компаунды КТ-73 и КТМ отличаются повышенной теплопроводностью – от 0,5 до 0,8 Вт/(м·К).

Кремнийорганические герметизирующие материалы типа ВИКСИНТ специального назначения и с повышенными эксплуатационными характеристиками

В условиях активно развивающейся техники и для расширения области применения герметизирующих материалов разработаны герметики на основе отличающихся повышенной морозостойкостью полимеров с фенильными группами, общее количество которых составляет от 6 до 10%.

Низкомолекулярные полидиметилметилфенилсилоксановые полимеры линейного строения имеют формулу



Фенильная группа препятствует увеличению когезионных сил и образованию правильных структур, что улучшает подвижность полимерной цепи в области низких температур [19].

По результатам сравнения термостойкости полидиметилсилоксановых и полидиметилметилфенилсилоксановых полимеров показано, 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 также выгодно [20].

Для космической техники особое значение имеют материалы с устойчивостью к пониженным температурам (до -110°C). Такими материалами являются герметик УФ-7-21 и его модификации (УФ-7-21Б, УФ-7-21М), герметик К-97 и компаунд ПКФ-68, которые использовались в системах космического корабля «Буран». Компаунд ПКФ-68 и герметик УФ-7-21М могут применяться при изготовлении тензочувствительных элементов, а также солнечных батарей для космической техники.

На основе полидиметилметилфенилсилоксановых полимеров разработан материал с пониженной плотностью – пеногерметик ВПГ-300М, с возможностью применения при температурах от -110 до $+300^\circ\text{C}$.

Пеногерметик ВПГ-300М благодаря структуре с мелкими порами и пониженной плотности является наиболее востребованным. Он отличается надежной герметизацией элементов изделий, применяемых в условиях резких перепадов температур, вибраций, повышенной влажности и других факторов окружающей среды; высокой прочностью и эластичностью; стабильностью адгезии к контактирующим материалам [21].

При создании материалов с высокой теплостойкостью специально для использования в системах космического корабля «Буран» были синтезированы сополимеры с высоким содержанием метилфенилсилоксановых звеньев: 50 и 95%. На основе этих полимеров разработаны герметики марок УФ-11-21, УФ-12ВТ, УФ-8ВТ и УФ-8ВП, работающие как на воздухе, так и в безвоздушном пространстве при температурах от -60 до $+400^\circ\text{C}$ [22, 23]. Основные эксплуатационные характеристики компаундов типа ВИКСИНТ представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Эксплуатационные характеристики компаундов типа ВИКСИНТ

Свойства	Значения свойств для герметика марки					
	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	–	–	≥ 28	≥ 35
Адгезионная прочность к алюминиевому сплаву, кН/м	–	$\geq 0,69$	$\geq 0,29$	$\geq 0,19$	$\geq 0,49$	$\geq 1,0$
Теплопроводность, Вт/(м·К)	–	–	–	–	0,5–0,8	$\geq 0,5$
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	$\geq 3,0$	$\geq 4,0$	$\geq 3,0$	$\geq 3,2$	$\geq 3,2$	$\geq 3,8$

Таблица 5

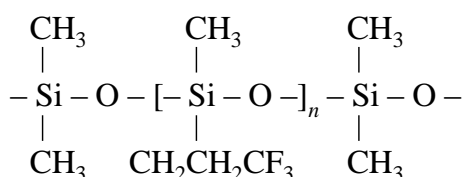
Герметики с повышенными эксплуатационными характеристиками

Свойства	Значения свойств для герметика марки			
	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 к алюминиевому сплаву, кН/м	≥0,4	≥0,5	≥1,0	≥0,7
Твердость после деструкция при 350 °С в течение 3 ч, усл. ед.	–	–	≥20	–
Интервал рабочих температур, °С	-110÷+300	-60÷+350	-60 ÷ +400	-70÷+250

Фторсилоксановые герметики

К материалам авиационного назначения часто предъявляют повышенные требования по стойкости к одновременному воздействию нефтяных топлив и высоких температур (до 250 °С).

Подобные свойства могут обеспечить лишь фторсодержащие эластомеры – фторсилоксаны и материалы на их основе [24–26]. Для таких сополимеров характерно высокое содержание метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановых звеньев – от 50 до 100% [27]. Каучуки с метилтрифторпропилсилоксановыми звеньями имеют формулу



Наличие фторпропильных групп обеспечивает стойкость герметиков к топливам, алифатическим, ароматическим и хлорсодержащим растворителям и позволяет изготавливать герметики с оптимальными свойствами, высокой термостойкостью, стойкостью к большинству авиационных топлив, растворителей и масел, а гидроксильные группы позволяют применять «холодную вулканизацию» [28].

Одной из первых в области промышленного выпуска фторсилоксанов была фирма Dow Corning, которая к 1957 г. разработала и освоила производство в промышленных масштабах трифторпропильных силоксановых полимеров и резиновых смесей на их основе – продуктов «Силастик» (каучуки LS-53V, LS-63V, LS-420, LS-2249, LS-2311V, LS-2332V и др.), вулканизирующихся при температурах от 110 до 170 °С.

Позднее фирма Dow Corning стала выпускать материалы марок 94-002, 94-011, 94-031, которые отверждаются при «холодной вулканизации» и имеют интервал работоспособности от -57 до +260 °С. Эти материалы используют для герметизации изделий авиационной, ракетной и космической техники, работающих в контакте с озоном, тетраоксидом азота, несимметричным диметилгидразином (аэрозин 50), авиационными топливами и маслами.

Выпуском фторсилоксанов также занимается фирма Ge Silicones, которая производит однокомпонентные фторсилоксановые герметики серии FRV1100, вулканизирующиеся при комнатной температуре от контакта с влагой атмосферы.

Основными разработчиками фторсилоксановых герметиков в России являются ФГУП «ВИАМ» и ФГУП «НИИСК им. С.В. Лебедева».

В нашей стране фторсилоксановые эластомеры были синтезированы в НИИСК им. С.В. Лебедева, а их промышленное производство организовано на Казанском

заводе синтетического каучука. Во ФГУП «НИИСК» изготавливаются исходные мономеры – метил(3,3,3-трифторпропил)дихлорсилан и др. – для производства фторсилоксановых каучуков, а также основные фторсилоксановые каучуки марок НФС-100, СКТНФТ-10, СКТНФТ-50, СКТНФТ-50АНТ и др.

Основные эксплуатационные характеристики герметиков фирмы Ge silicones, наиболее приближенные к свойствам герметизирующих материалов разработки ФГУП «ВИАМ», представлены в табл. 6.

Таблица 6

Характеристики герметиков типа FRV1100

Свойства	Значения свойств для герметика марки		
	FRV1102	FRV1106	FRV1107
Продолжительность образования поверхностной пленки, мин	30	20	20
Продолжительность полной вулканизации, ч	24	24	40
Условная прочность в момент разрыва, МПа	2,6	3,3	2,7
Относительное удлинение в момент разрыва, %	175	200	215
Твердость, усл. ед.	44	48	34
Адгезионная прочность к алюминиевому сплаву, кН/м	–	4,6	4,2
Плотность, кг/м ³	1360	1460	1330
Увеличение объема – стойкость к жидкостям, %:			
толуол	11,8	16,6	16,9
минеральные спирты	3,1	2,2	3,9
метилен хлорид	25,2	61,0	41,6
ракетное топливо	5,0	5,4	6,7

Фторсилоксановые герметики типа ВГФ

Способ «холодной вулканизации» эластомерных материалов разработан в ВИАМ в 1950-х гг. и применялся при создании первого в стране фторсилоксанового герметика ВГФ-1. В настоящее время ФГУП «ВИАМ» является основным производителем фторсилоксановых герметизирующих материалов в России. Фторсилоксановые герметики, разработанные в ВИАМ, получили название ВГФ (Виамовские Герметики Фторсилоксановые).

Фторсилоксаны используются в широком диапазоне температур, под воздействием агрессивных сред и могут применяться в различных областях – например, в качестве топливо- и маслостойких прокладок в моторах и насосах, в лазерной технике и др.

Первыми из класса фторсилоксановых герметиков были ВГФ-1 и ВГФ-2. Они применяются для герметизации изделий, работающих в среде топлив в интервале температур от -60 до +250 °С (ВГФ-1 – для поверхностной герметизации, ВГФ-2 – для внутришовной).

При развитии космической техники для герметизации кессон-баков изделий ММЗ им. А.И. Микояна и ММЗ им. А.Н. Туполева в 1970-х гг. были разработаны фторсилоксановые герметики типа ВГФ марок ВГФ-4-8, ВГФ-4-10 и ВГФ-7-10, обеспечивающие ресурс работы изделия. Данные герметики (в отличие от масло-, бензостойких тиоколовых герметиков) имеют увеличенный диапазон рабочих температур и более высокие эксплуатационные характеристики, особенно в области диэлектрики и радиационной стойкости.

В настоящее время предприятиями космического назначения наиболее широко используются герметики ВГФ-2 и ВГФ-4-8, применяющиеся для поверхностной и внутришовной герметизации изделий, работающих в среде топлив при температурах до 250 °С. Герметик ВГФ-4-8 разработан взамен герметика ВГФ-2 и обладает более высокими топливостойкостью и механическими свойствами.

В связи с необходимостью снижения вязкости герметизирующей пасты и облегчения нанесения ее на изделия разработан герметик ВГФ-7-10, наносимый на поверхность кистевым способом. Особенностью этого герметика (в отличие от других герметиков типа ВГФ) является вязкотекучая консистенция, позволяющая наносить его с помощью кисти без применения растворителей, и быстрая вулканизация, которая начинается через 5–6 ч после введения вулканизирующей системы. Через 24–30 ч у герметика достигаются оптимальные свойства в отличие от других герметиков типа ВГФ, имеющих полный цикл вулканизации, равный 72 ч.

Основные эксплуатационные характеристики топливостойких фторсилоксановых герметиков типа ВГФ с повышенными эксплуатационными характеристиками представлены в табл. 7.

Таблица 7

Характеристики топливостойких фторсилоксановых герметиков

Свойства	Значения свойств для герметика марки				
	ВГФ-1	ВГФ-2	ВГФ-4-8	ВГФ-4-10	ВГФ-7-10
Способ герметизации	Поверхностная	Внутришовная	Поверхностная/ внутришовная	Поверхностная	
Цвет	Белый	Бледно-розовый	Белый		Голубой
Количество компонентов	2	2	3	3	3
Продолжительность вулканизации, ч	72	72	120	72	72
Жизнеспособность, ч	0,5–6,0	3,0–10,0	2,0–10,0	2,0–8,0	1,0–6,0
Условная прочность в момент разрыва, МПа	≥1,5	≥1,5	≥2,5	≥2,0	≥1,8
Относительное удлинение в момент разрыва, %	≥120	≥100	≥100	≥90	≥120
Температурный интервал эксплуатации (в среде топлива), °C	-60÷+250	-60÷+250	-60÷+250	-60÷+250	-60÷+250

Производство герметиков в России

Герметизирующие материалы появились на российском рынке относительно недавно. Рост отечественного рынка герметиков до 2009 г. составил ~15% в год, затем произошел спад. Падение рынка обусловлено кризисной ситуацией. Кризис 2008 г. снизил производство герметизирующих материалов на 4%, в 2009 г. падение ускорилось и достигло 25%. Общее падение рынка составило >30%, в настоящее время происходит его постепенное восстановление.

Рынок герметизирующих материалов в России, даже с учетом кризисных факторов, находится в стадии активного роста. До момента кризиса основными поставщиками (до 90%) герметиков на российский рынок были иностранные компании, главным образом европейские. Основные показатели роста, а также вытеснение доли импортных материалов и замена их отечественной продукцией свидетельствуют о высоком потенциале существующего в настоящее время рынка герметиков в России. Емкость рынка герметиков по количеству марок в настоящий момент оценивается в 5000 и с каждым годом эта цифра растет.

Внутреннее производство растет, но оно пока не настолько существенно, чтобы влиять на импортные потоки. Поэтому существенный прирост производственных мощностей, разработка новых материалов и их внедрение позволят постепенно заместить импортные материалы на внутреннем рынке и выйти на новый экономический уровень не только в области герметизирующих материалов, но и в других отраслях отечественной промышленности.

Заключения

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.

Пространственношитые полиорганосилоксаны составляют основу большей части кремнийорганических материалов, производимых и потребляемых в мире.

Проведенный анализ всего многообразия существующих в настоящее время кремнийорганических материалов позволяет сделать вывод о том, что очень редко материал обладает идеальным сочетанием свойств. По критериям эксплуатационной надежности назначаются требуемые служебные свойства материала, которые часто взаимно противоречивы, что приводит к необходимости поступиться одной характеристикой ради другой.

Подбор материала должен также 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 является совершенствование процесса изготовления материала, а также подбор оптимальных компонентов с точки зрения улучшения свойств и снижения себестоимости продукции.

Библиографический список

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силиконовая связь. Новосибирск: Наука, 1976. С. 12.
2. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск: Томск. гос. ун-т, 2018. Вып. 3. 44 с.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. №3. С. 97–105.
4. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
5. Андрианов К.А. Кремнийорганические полимерные соединения. М.: ГЭИ, 1946. 136 с.
6. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №11. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
7. Брык Я.А., Елисеев О.А., Смирнов Д.Н. Защита от коррозии магниевых сплавов полисульфидными герметиками // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №10 (58). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-10-10.
8. Nanushyan S., Semenkov N., Trokhachenkova O., Polivanov A.N. Dispersiveness study of nanosize fillers in organosilicon environment // Conf. 5-th European Silicon Days. Venna, 2009. P. 168.
9. Брык Я.А., Смирнов Д.Н. Исследование морозостойкости авиационных герметиков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №1 (61). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-9-9.
10. Краснов Л.Л., Кирина З.В., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Опробование ленточного герметика для герметизации съемных конструктивных элементов, работоспособных при температурах от -60 до +180 °С // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №3 (75). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-53-60.

11. Нанушьян С.Р. Кремнийорганические материалы ускоренной вулканизации: история создания и развития направления // Химическая промышленность сегодня. 2015. №11. С. 21.
12. Semenkov N., Nanushyan S., Polivanov A., Storozhenko P. Divinilpolydiorganosiloxane based composites with nanodispersed fillers // Conf. 5-th European Silicon Days. Venna, 2009. P. 191.
13. Semenkov N., Nanushyan S., Storozhenko P. et al. Protective insulating Coatings Based on Siloxanes and Submicro- and Nano-Size Fillers // 17-th International Symposium on Silicon Chemistry. Berlin, 2014. P. 236.
14. Савенкова А.В., Тихонова И.В., Требукова Е.Д. Тепломорозостойкие герметики // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI вв. М.: ВИАМ, 1994. С. 432–439.
15. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Проффессионал, 2008. 589 с.
16. Никитина А.Н., Соловей В.В. Топливостойкие герметики // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI вв. М.: ВИАМ, 1994. С. 374–378.
17. Северный В.В., Минасян Р.М., Макаренко И.А., Бирюзова Н.М. Механизм «холодной» вулканизации низкомолекулярных полиорганосилоксановых каучуков // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А. 1976. Т. 18. №6. С. 1276–1281.
18. Низковязкая силоксановая композиция: пат. 2356117 Рос. Федерация; заяв. 20.06.07; опубл. 20.05.09.
19. Минаков В.Т., Савенкова А.В., Донской А.А. Кремнийорганические герметики // Российские полимерные новости. 2003. Т. 8. №4. С. 37–41.
20. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Изд-во Моск. гос. открытого ун-та, 2000. С. 64–72.
21. Хайруллин И.К., Поманская М.П., Серебренникова Н.Д. и др. Новые отечественные одноупаковочные герметики для монтажа основных блоков со стеклопакетами // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. №6. С. 34–38.
22. Заглядова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А. и др. Каучуко-битумные герметизирующие мастики // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №10. С. 24–26.
23. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
24. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
25. Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю. Современные подходы к получению отверждающихся герметиков // Вторые Кирпичниковские чтения: пленарные доклады. Казань, 2001. С. 63–68.
26. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Особенности применения низкомолекулярных кремнийорганических каучуков в герметизирующих композициях // Всерос. науч.-техн. конф. «Фундаментальные прикладные исследования в области уплотнительных, герметизирующих и огнетеплозащитных материалов». М., 2019. С. 45.
27. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Синеоков А.Л. Термостойкие анаэробные герметики и клеи // Пластические массы. 2006. №6. С. 37–41.
28. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.