

*А.В. Савенкова<sup>1</sup>, Л.В. Чурсова<sup>1</sup>, О.А. Елисеев<sup>1</sup>, П.А. Глазов<sup>1</sup>*

## ГЕРМЕТИКИ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*Представлены обзорные материалы по разработке, свойствам и использованию в авиационной герметизирующей материалов на основе полисульфидных и кремнийорганических полимеров. Особое внимание уделено кремнийорганическим герметикам, способным эксплуатироваться в широком диапазоне температур – от -100 до +300°C. В связи с утратой промышленного производства герметиков с максимальной термостойкостью свыше 300°C, обсуждаются перспективы восстановления их производства, включая необходимость синтеза теплоустойчивых кремнийорганических сополимеров для разработки указанных материалов.*

*Проведен анализ литературных данных по способам повышения термостойкости кремнийорганических эластомерных материалов и выбраны основные направления синтеза жидких кремнийорганических сополимеров заданной химической структуры для разработки герметиков с максимальной термостойкостью до 400°C.*

**Ключевые слова:** *герметизирующие материалы, полисульфиды, кремнийорганические полимеры, соединения конструкций, теплоустойчивость, герметизация кабин, остекление, способ «холодной» вулканизации, катализаторы, термостойкость, морозостойкость, эластичность, бесподслойный герметик, повышение термостойкости, деструктивная устойчивость, реакционноспособные группы.*

*A.V. Savenkova<sup>1</sup>, L.V. Chursova<sup>1</sup>, O.A. Eliseev<sup>1</sup>, P.A. Glasov<sup>1</sup>*

## SEALANTS OF AERONAUTICAL APPLICATION

*The review of today's developments and properties of sealing materials on the base of polysulfide and silicone polymers is presented in the paper along with their application in the field of aircraft building. In this case the silicone sealants, capable to be used within the wide temperature range from -100 to +300°C are of particular interest.*

*In connection with the loss of commercial production of sealants with the maximum thermal resistance above 300°C the perspectives of their industry rehabilitation, including the necessity of heat and freeze-resistant silicone copolymer synthesis are considered for the development of pointed materials.*

*The analysis of information data, concerning the methods for improving the thermal resistance of silicone elastomeric materials was carried out and the basic synthesis areas of liquid silicone copolymers with the given chemical structure were chosen for the development of sealants with the maximum thermal resistance up to 400°C.*

**Keywords:** *sealing materials, polysulfides, silicone polymers, structure joining, heat and freeze resistance, cockpit sealing, glazing "cold" vulcanization, catalysts, thermal resistance, freeze resistance, elasticity, sublayer-free sealant, thermal resistance increase, destructive stability, reactive groups.*

---

<sup>1</sup> Федеральное 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

Герметики как специфическая группа полимерных уплотнительных материалов являются подлинным детищем металлического самолетостроения, потребовавшего обеспечения непроницаемости различных соединений конструкций (заклепочных, болтовых, остекления и др.) в условиях воздействия знакопеременных нагрузок и температур, вибраций, термоударов, действия различных рабочих сред и климатических факторов. Особая сложность разработок заключалась в требовании высокой технологичности герметиков (легкость изготовления и нанесения по месту использования, нетоксичность, достижение рабочих свойств в короткие сроки без высокотемпературного нагрева), а также коррозионной пассивности к авиационным металлическим сплавам. Основное назначение герметиков требовало также стабильной адгезии к конструкционным материалам и сохранения эластичности в широком диапазоне температур при длительной эксплуатации.

Первые разработки герметизирующих материалов были проведены в ВИАМ в 50-х годах прошлого века под руководством докт. техн. наук Н.Б. Барановской (впоследствии Главного химика СССР по герметизирующим материалам). Были разработаны и широко внедрены в промышленность герметики на основе полисульфидных (тиоколовых) олигомеров, вулканизирующиеся при комнатной температуре и работоспособные в воздушной среде и нефтяных топливах в диапазоне температур от  $-50$  до  $+130^{\circ}\text{C}$  (герметики марок У-30М (разработан совместно с НИИРП), У-30МЭС-5, У-30МЭС-10, У-30МЭС-5М, ВИТЭФ-1, ВИТЭФ-2 и др.). Практически вся авиационная техника СССР с дозвуковыми скоростями изготавливалась с использованием тиоколовых герметиков для герметизации фюзеляжа, топливных баков, кабин и остекления самолетов. Разносторонние исследования эксплуатационных свойств данных материалов, проведенные в ВИАМ совместно с авиационными КБ, выявили исключительно высокий уровень работоспособности отдельных марок герметиков, которые успешно применяются и в настоящее время (У-30МЭС-5М, У-30МЭС-5НТ, УТ-32, ВИТЭФ-1) [1].

Освоение авиационной промышленностью высокоскоростных самолетов требовало создания герметизирующих материалов с длительной теплостойкостью при температурах выше  $150^{\circ}\text{C}$ . С разработкой в ВИАМ в 1957 г. вулканизирующейся замазки марки ТГ-18 на основе высокомолекулярного кремнийорганического каучука впервые был получен отечественный эластомерный материал, сохраняющий эластичность при температурах  $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Однако широкому применению ТГ-18 в самолетных конструкциях препятствовала необходимость использования высоких температур для вулканизации ( $150^{\circ}\text{C}$ ).

К этому времени в зарубежной научной литературе имелись первые рекламные сообщения о силиконовых материалах холодного отверждения (силластик RTV) [2, 3]. Отечественные разработки в данном направлении были сконцентрированы в ВИАМ и завершились успешной разработкой нового способа вулканизации силоксановых каучуков без нагрева, путем их каталитической поликонденсации с полифункциональными силанами в присутствии катализаторов на основе солей олова и титана без использования высоких температур (способ «холодной» вулканизации силоксанов). Одновременно были синтезированы катализаторы процесса вулканизации с оптимальными свойствами, а также разработан способ получения жидких диметилсилоксановых каучуков методом управляемой деструкции высокомолекулярного каучука СКТ [4].

В результате уже к 1958 г. были разработаны первые отечественные герметизирующие материалы на основе жидких полидиметилсилоксановых каучуков, работоспособные в среде воздуха в широком диапазоне температур – от  $-60$  до  $+300^{\circ}\text{C}$ . Материалы получили фирменное наименование ВИКСИНТ (Виамовская Композиция Силиконовая, не требующая Термоотверждения) по аналогии с зарубежными мате-

риалами подобного класса (RTV-силиконы) и были широко внедрены в авиастроении. С использованием нового способа вулканизации в дальнейшем был разработан ряд герметизирующих материалов для скоростных летательных аппаратов (герметики: ВИКСИНТ У1-18, ВИКСИНТ К-18, ВИКСИНТ У-2-28, ВИКСИНТ У-4-21, ВГФ-1, ВГФ-2 (ТУ 38.303-04-04-90), пеногерметики ВПГ-1, ВПГ-2л и др.), предназначенные как для герметизации отдельных узлов, так и для габаритных конструкций самолетов (фюзеляж, кабина, крылья).

С развитием отечественной авиации и космонавтики требования к герметизирующим материалам продолжали возрастать в связи с усложнением условий их эксплуатации. Для отечественных аппаратов космического назначения в институте были разработаны первые отечественные герметики с высокой морозостойкостью, сохраняющие эластичность при температурах от  $-120$  до  $+300^{\circ}\text{C}$  (герметики УФ-7-21, УФ-7-21Б, компаунды ВИКСИНТ ПКФ-68, пеногерметики ВПГ-300 и ВПГ-300М). Эти материалы были использованы при изготовлении солнечных батарей, работающих в космосе, а также при создании многоразового космического корабля «Буран» и действующих космических станций [5].

Простота технологии в сочетании с комплексом ценных эксплуатационных качеств (тепломорозостойкость, эластичность, светоозоностойкость, гидрофобность, высокие диэлектрические показатели) обеспечили широкое применение разработанных в ВИАМ герметиков типа ВИКСИНТ не только в авиастроении, но и в других перспективных отраслях промышленности. Так, для активно развивающейся радиоэлектроники были разработаны эластичные заливочные компаунды со специальными свойствами (инертные к меди и цветным сплавам, магнито-мягким материалам типа ферритов, ремонтпригодные, не требующие грунтовок и подслоев для стабильной адгезии). Такие материалы – компаунды ВИКСИНТ ПК-68, ВИКСИНТ ПКФ-68, ВИКСИНТ К-68, ВИКСИНТ КТ-73 (ТУ 38.103508–81) – были внедрены в отечественном приборостроении и используются до настоящего времени. Появление этой группы материалов стало возможным благодаря разработанной в ВИАМ новой системе вулканизации жидких полиорганосилоксанов на основе карбофункциональных соединений кремния [6, 7].

Приоритетными разработками ВИАМ являются также кремнийорганические герметики с улучшенными технологическими свойствами, например, однокомпонентные герметики, среди которых особое признание получил герметик ВГО-1 (ТУ 38.303-04-04-90), имеющий срок хранения до двух лет в алюминиевых тубах, а при выдавливании вулканизирующийся от влаги воздуха до резиноподобного материала с высокой прочностью, эластичностью и адгезией к различным материалам. В настоящее время в РФ существует значительный ассортимент зарубежных и отечественных однокомпонентных герметиков, однако герметик ВГО-1 остается непревзойденным как по срокам хранения в тубе, так и по ресурсу эксплуатации при температурах  $250$  и  $300^{\circ}\text{C}$  [6]. С использованием катализаторов силанового типа разработаны бесподслойные герметики с улучшенной весовой отдачей марок ВИАТ и ВИАТ-1 (ТУ 38.303.04.04-90) [5] и герметик универсального назначения с ускоренной вулканизацией марки ВИКСИНТ У-20-99 (ТУ 1-595-53-614-2000) [8]. Более подробно свойства всех упомянутых выше марок герметиков приведены в популярном справочном издании [9].

Как известно, наиболее трудным в разработке новых эластомерных материалов является повышение их теплостойкости, а именно ресурса эксплуатации при температурах  $250$  и  $300^{\circ}\text{C}$ , и особенно сохранения эластичности при более высоких температурах. Достижение теплостойкости эластомерных материалов при температурах  $400$ – $450^{\circ}\text{C}$  является одной из главных задач, решаемых мировой полимерной наукой

[8]. Значительный опыт в разработке герметизирующих кремнийорганических материалов с максимально возможной теплостойкостью имеется в ВИАМ [7, 8, 10].

Анализом литературных данных установлено, что основные пути повышения теплостойкости кремнийорганических эластомерных материалов заключаются в использовании специально синтезированных сополимеров, содержащих термостойкие группы как в основной цепи полимера, так и в боковом обрамлении (карборановые и ариленовые группы, звенья адамантана, фенилсилсесквиоксановые звенья и блоки), а также в использовании специально обработанных наполнителей и разнообразных термостабилизаторов [11–15]. По имеющимся литературным данным максимальный уровень термостойкости зарубежных герметизирующих материалов составляет 350–400°C (кратковременно) и зависит от условий эксплуатации изделий. Подобный уровень теплостойкости был достигнут и отечественными разработками. Герметизирующие материалы марок УФ-11-21, УФ-12ВТ, КЛТФ-75 успешно использовались в условиях высокотемпературного нагрева (400–450°C) в изделиях спецназначения.

Однако в 90-х годах производство термостойких герметиков было полностью утрачено. С целью восстановления отечественных эластомерных материалов с теплостойкостью до 400°C во ФГУП «ВИАМ» совместно с ФГУП «ГНИИХТЭОС» был проведен комплекс работ по восстановлению технологии изготовления герметиков с максимальной теплостойкостью, включающий целенаправленный синтез кремнийорганических полимеров заданной химической структуры, их всестороннее исследование и разработку на их основе герметиков, сохраняющих эластичность при температуре 400°C в воздушной среде (герметики типа УФ-11-21) и герметиков, не подверженных деструкции в замкнутых объемах при температурах до 400°C (герметики типа УФ-12ВТ), а также герметиков, работоспособных в топливных средах и органических маслах при температурах до 250°C, а в топливовоздушных парах – до температуры 280°C (герметики типа ВГФ-4).

В качестве основы герметиков с высокой теплостойкостью были выбраны жидкие полиорганосилоксановые каучуки с высоким содержанием метилфенилсилоксановых звеньев, а в качестве основы для топливостойких герметиков – жидкие каучуки с высоким содержанием метилтрифторпропилсилоксановых звеньев. Необходимым требованием также являлось наличие реакционноспособных групп, способных обеспечить вулканизацию каучуков при комнатной температуре.

Результаты полученных исследований будут представлены в следующих статьях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович Л.А., Смылова Р.А., Кирпичников П.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия. 1983. 128 с.
2. Materials and Methods. 1954. V. 39. №5. 233 p.
3. Ind. Rub. World. 1954. V. 130. №11. 112 p.
4. Барановская Н.Б., Захарова М.З., Мизикин А.И., Берлин А.А. Каталитическое отверждение полидиметилсилоксана при комнатной температуре //ДАН СССР. 1958. Т. 122. №4. С. 603–606.
5. Научно-технический сборник «Вопросы авиационной науки и техники». Сер. Авиационные материалы. Герметики для авиационных конструкций и приборов. М.: ВИАМ. 1987. 126 с.
6. Барановская Н.Б., Козловская Л.Н., Савенкова А.В. Влияние природы вулканизирующей системы на свойства кремнийорганических герметиков /В сб.: Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 1982. С. 225–231.
7. Савенкова А.В., Тихонова И.В., Требукова Е.А. Тепломорозостойкие герметики /В сб.: Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ. 1994. С. 432–440.

8. Савенкова А.В. Герметики с повышенными тепло- и морозостойкостью /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 311–315.
9. Донской А.А., Петрова А.П., Чахлых Е.А., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики. СПб.: НПО «Профессионал». 2008. 588 с.
10. Теплостойкий пеногерметик: пат. 2226130 Рос. Федерация. 2005.
11. Патент 4366323 США. 1982.
12. Yusuke H., Takaaki M., Minoru S., Yu N., Nobukatsu N. //Polymer. 2008. V. 49. №12. P. 2825–2831.
13. Патент 5310588 США. 1999.
14. Патент 6446979 США. опубл. 10.09.02.
15. Патент 94036289 Украина. опубл. 20.07.96.

#### REFERENCES LIST

1. Averko-Antonovich L.A., Smyslova R.A., Kirpichnikov P.A. Polisl'fidnye oligomery i germetiki na ih osnove [Polysulfide sealants and oligomers based on them]. L.: Himija. 1983. 128 s.
2. Materials and Methods. 1954. V. 39. №5. 233 p.
3. Ind. Rub. World. 1954. V. 130. №11. 112 p.
4. Baranovskaja N.B., Zaharova M.Z., Mizikin A.I., Berlin A.A. Kataliticheskoe otverzhdzenie polidimetilsiloksana pri komnatnoj temperature [Catalytic curing the polydimethylsiloxane at room temperature] //DAN SSSR. 1958. T. 122. №4. S. 603–606.
5. Nauchno-tehnicheskij sbornik «Voprosy aviacionnoj nauki i tehniki». Ser. Aviacionnye materialy. Germetiki dlja aviacionnyh konstrukcij i priborov [Scientific and technical journal "Problems of aviation science and technology." Ser. Aircraft materials. Sealants for aircraft structures and devices]. M.: VIAM. 1987. 126 s.
6. Baranovskaja N.B., Kozlovskaja L.N., Savenkova A.V. Vlijanie prirody vulkanizujushhej sistemy na svojstva kremnijorganicheskikh germetikov [Influence of the nature of the vulcanizing system on the properties of silicone sealants] /V sb.: Aviacionnye materialy. M.: VIAM. 1982. S. 225–231.
7. Savenkova A.V., Tihonova I.V., Trebukova E.A. Teplomorozostojkie germetiki [Heat-frost-resistant sealants] /V sb.: Aviacionnye materialy na rubezhe HH–HHI vekov. M.: VIAM. 1994. S. 432–440.
8. Savenkova A.V. Germetiki s povyshennymi teplo- i morozostojkost'ju [Sealants with high heat and cold resistance] /V sb. 75 let. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy 1932–2007: Jubilejnyj nauch.-tehnic. sb. M.: VIAM. 2007. S. 311–315.
9. Donskoj A.A., Petrova A.P., Chahlyh E.A., Shherbina A.A. Klejashhie materialy. Germetiki [Adhesives. Sealants]. SPb.: NPO «Professional». 2008. 588 s.
10. Teplostojkij penogermetik [Heat resistant foamed]: pat. 2226130 Ros. Federacija. 2005.
11. Patent 4366323 SShA. 1982.
12. Yusuke H., Takaaki M., Minoru S., Yu N., Nobukatsu N. //Polymer. 2008. V. 49. №12. P. 2825–2831.
13. Patent 5310588 SShA. 1999.
14. Patent 6446979 SShA. opubl. 10.09.02.
15. Patent 94036289 Ukraina. opubl. 20.07.96.