

## ОТ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

**СЕМЕНОВА****Людмила Викторовна**заместитель генерального директора  
кандидат технических наук

Специальный выпуск журнала «Авиационные материалы и технологии» посвящен развитию функциональных материалов и систем защитных покрытий для авиастроения.

Значение отрасли определяется ее вкладом в обеспечение национальной безопасности, развитие экономики и транспортной системы России, укрепление научно-технического потенциала страны и создание высококвалифицированных рабочих мест, поэтому в соответствии со стратегическими и программными документами Российской Федерации авиастроение является одним из приоритетных направлений экономики.

Авиастроение – один из немногих высокотехнологичных секторов российской экономики, обеспечивающий транспортную безопасность и мобильность населения. Потерять влияние в этой отрасли – значит в будущем лишиться России приоритета.

Одна из целей концепции социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года – создание конкурентоспособной авиационной промышленности, возвращение ее на мировой рынок гражданской продукции.

Введение санкций против России со стороны США и стран Евросоюза привлекло особое внимание к вопросам импортозамещения, позволило реально оценить уровень отечественных разработок для удовлетворения нужд собственного производства в настоящее время, а также определить направления перспективных разработок без привлечения импортных материалов и технологий.

С учетом высокого уровня конкуренции в данном сегменте промышленного производства в мире совершенно очевидно, что технический уровень авиации определяется уровнем использова-

ния научно-технического задела, созданного ранее для конкретных образцов техники, используемых на стадии разработки и производства, что снижает технические риски при выходе на рынок авиационной техники путем обеспечения требуемых технико-экономических характеристик таких образцов. Создать научно-технический задел невозможно без решения задачи по развитию эффективных производственных технологий и применению материалов нового поколения, в том числе большого класса функциональных материалов.

Функциональные материалы – это материалы, обеспечивающие эффективность эксплуатации изделий, к ним относятся клеи, герметики, эластичные, изоляционные, декоративные материалы, лакокрасочные покрытия (ЛКП) и др., предназначенные для обеспечения работоспособности и повышения комфортности эксплуатации изделий.

Исследование состава вибропоглощающих материалов на основе термоэластопластов показало существенное его влияние на демпфирующие свойства. С целью снижения шума в кабине и салоне применяются вибропоглощающие материалы на основе термоэластопластов и термопластов, которые по сравнению с резинами и каучуками аналогичного назначения имеют более низкую отрицательную температуру эффективного вибропоглощения (до  $-60^{\circ}\text{C}$ ) и более высокий ресурс (в 2–3 раза).

Применение материалов типа ВТП обеспечивает повышение акустической комфортности в кабине и салоне, звукоизоляции и ресурса материала.

Звукопоглощающий материал марки ВТИ-7 отвечает требованиям по пожаробезопасности. Применение материала в составе 2–3-слойных панелей, используемых для снижения шума дви-

гателей, позволяет повысить их звуковую эффективность в широком диапазоне частот.

Для защиты элементов конструкционного назначения от теплового воздействия применяются нетканые теплозащитные материалы, которые, к сожалению, обладают повышенным водопоглощением, поэтому важна разработка режимов их гидрофобизации, составов и технологий, применимых на промышленном оборудовании.

Достаточно остро в авиационной технике стоит проблема герметизации конструктивных элементов и агрегатов, изготовленных из полимерных композиционных материалов, которые контактируют с нефтепродуктами.

Требования к изделиям и материалам постоянно возрастают, поэтому изучение современных тенденций в области фторсилоксановых и силоксановых каучуков позволит разработать резины и герметики на основе силоксановых каучуков, работоспособные не только на воздухе в широком диапазоне температур, но и в среде топлива и масла.

В настоящее время в ВИАМ разработаны новые герметизирующие материалы на основе фторсилоксановых и полисульфидных эластомеров, которые сохраняют работоспособность в интервале температур от  $-60$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ , отличаются повышенной топливостойкостью, высокой деструктивной устойчивостью (работоспособны в замкнутом пространстве без доступа воздуха), диэлектрическими свойствами и стойкостью к действию микологической среды (грибостойкость составляет 0–1 балл).

Условия эксплуатации изделий могут быть очень разнообразны, поэтому защитные системы

ЛКП должны обеспечивать работоспособность и внешний вид изделий в условиях повышенной влажности, воздействия температуры, УФ-излучения, обладать специальными характеристиками (оптическими свойствами, эрозионностойкостью, пожаробезопасностью, стойкостью к агрессивным жидкостям и др.).

Разработка и изучение свойств новых композиционно-кластерных хромовых и никелевых покрытий, так же как и термостойких, эрозионностойких, влагозащитных систем ЛКП, остаются актуальными задачами при создании авиационных материалов.

Исследование свойств ЛКП различных типов в натуральных климатических условиях позволяет провести оценку устойчивости покрытий в процессе эксплуатации и с определенной долей вероятности спрогнозировать поведение покрытия в дальнейшем.

На основании полученных данных разрабатываются технологии восстановления систем ЛКП для эксплуатируемых изделий после удаления состаренных покрытий. Применение при ремонте высокоэффективных систем подготовки поверхности под окраску и новых систем ЛКП позволит значительно повысить надежность антикоррозионной защиты конструкций авиационной техники при ремонте изделий после эксплуатации.

В ВИАМ в соответствии с разработанными в 2011 году Стратегическими направлениями развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года планомерно проводится работа по развитию эффективных производственных технологий и материалов нового поколения.

УДК 678

В.А. Сагомонова<sup>1</sup>, Ю.В. Сытый<sup>1</sup>, В.И. Кислякова<sup>1</sup>, С.С. Долгополов<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ  
ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

Приведено исследование коэффициента механических потерь демпфирующих материалов ВТП-1В и ВТП-2В – вибропоглощающих покрытий на основе термопластичного полиуретана (ТПУ) и вибропоглощающего алюмотермоэластопласта, представляющего собой два слоя металла с полимерной прослойкой на основе ТПУ между ними, методом динамического механического анализа (ДМА) в условиях сдвигового нагружения и трехточечного изгиба.

Показано влияние состава на демпфирующие свойства – температуры стеклования исходных полимерных слоев на коэффициент механических потерь. Приведены результаты испытаний вибропоглощающих материалов ВТП-1В и ВТП-2В на натурных панелях фюзеляжа.

На примере алюмотермоэластопласта проанализированы преимущества и недостатки слоистых вибропоглощающих материалов типа «сэндвич». Показано влияние толщины полимерной прослойки термоэластопласта на коэффициент механических потерь и поверхностную плотность алюмотермоэластопласта.

**Ключевые слова:** вибрация, вибропоглощение, вибропоглощающие материалы, динамический механический анализ (ДМА), алюмотермоэластопласт, коэффициент механических потерь.

*The investigation of mechanical loss factor (tangent delta) of extensional damping materials VTP-1V, VTP-2V, which are vibration-absorbing coatings based on thermoplastic polyurethane (TPU) and vibration damping aluothermoelastoplast consisting of two sheets of metal with a layer of polymer-based TPU between them, by means of dynamic mechanical analysis (DMA) in terms of shear-loaded and three-point bending is provided hereby.*

*The influence of composition on the damping properties - glass transition temperature of the initial polymer layers on the mechanical loss factor is shown. The results of vibration-absorbing materials VTP-1V and VTP-2V full-scale tests on fuselage panels are given.*

*Advantages and setbacks of laminated damping materials of the "sandwich" type are analyzed on example of aluothermoelastoplast. The influence of polymer thermoplastic elastomer interlayer thickness on mechanical loss factor and surface density of aluothermoelastoplast is given.*

**Keywords:** vibration, damping, vibration-absorbing materials, dynamic mechanical analysis (DMA), aluothermoelastoplast, mechanical loss factor.

<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

**Введение**

Развитие техники неразрывно связано с увеличением вредных шумов и вибраций, ухудшающих акустическую комфортность, а также снижающих надежность работы механизмов.

В авиастроении повышение акустической комфортности в кабине экипажа и пассажирском салоне является одним из факторов, определяющих конкурентоспособность самолетов и вертолетов [1, 2].

Одним из основных источников шума внутри изделий современной авиационной техники является турбулентный пограничный слой, вызывающий колебания поверхности фюзеляжа, передающиеся по элементам конструкции внутрь салона.

Эффективным способом снижения уровня шума и вибрации является применение в конструкциях, испытывающих повышенный уровень виброакустических нагрузок, материалов с высо-

кими демпфирующими свойствами (вибропоглощающих материалов или ВПМ).

Вибропоглощение (демпфирование) – метод снижения вибраций путем усиления в конструкции процессов внутреннего трения, рассеивающих виброэнергию в результате необратимого преобразования ее в теплоту при деформациях, возникающих в материалах, из которых она изготовлена.

Наиболее эффективными вибропоглощающими материалами являются полимерные материалы, обладающие способностью к диссипации внешней акустической энергии, обусловленной особенностями их молекулярного и надмолекулярного строения. Часть энергии внешнего механического поля, затрачиваемой на колебания, полимеры рассеивают в виде тепла вследствие релаксационных явлений, происходящих в них при циклическом нагружении [3–5].

Впервые сообщения о применении вибропоглощающих материалов для снижения шума в салоне самолетов и вертолетах появились в шестидесятых годах прошлого века. Например, на турбовинтовом самолете Конвэр-340 (Convair Corp., США) для снижения вибрации и шума использовался материал, представляющий собой матерчатые полосы, снаружи усиленные фольгой, на которые был нанесен слой клея. До начала 80-х годов данная тенденция сохранялась, причем вибропоглощающие материалы использовались в виде покрытий, наклеиваемых на всю или почти всю площадь панели, колебания которой требовалось уменьшить.

В настоящее время об актуальности данной проблемы свидетельствует большое количество представленной на рынке продукции и охранных документов, принадлежащих таким фирмам, как Boeing, Airbus, McDonnell Douglas Corporation, The Aerospace Corporation, Bayer, DuPont, Cytec Technology Corp., Snecma, Antiphon Inc., MontBlanc Technologies Groupe.

Уровень вибропоглощения полимерных ВПМ характеризуется коэффициентом механических потерь (или тангенсом угла механических потерь –  $\text{tg}\delta$ ), также важными параметрами являются диапазон температур, соответствующих максимальному значению этой характеристики ( $T_{\text{tg}\delta_{\text{max}}}$ ), комплексный динамический модуль упругости и его компоненты. Известно, что коэффициент механических потерь полимеров, определяющий эффективность гашения вибраций, не является константой и в значительной степени зависит от температуры и частоты колебаний. Максимальные потери механической энергии ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ) в полимерах проявляются в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, т. е. в области размораживания сегментальной подвижности, положение которой на шкале температур определяется температурой стеклования. При частотах  $>1$  Гц наибольшее вибропоглощение, как правило, наблюдается выше температуры стеклования [6–8].

Для исследования вязкоупругих свойств материалов, в том числе демпфирующих свойств вибропоглощающих материалов на основе полимеров, применяются различные методы: резонансные – например, так называемый метод Оберста, имеющий много общего с ASTM E756-05, или нерезонансные – с использованием обратного крутильного маятника, а также метод динамического механического анализа (ДМА).

Однако чрезвычайно важным моментом является рациональное размещение разработанных ВПМ на вибрирующих поверхностях изделий авиационной техники, что позволит избежать дополнительных массовых затрат и максимально эффективно использовать демпфирующие материалы [9]. В этом аспекте очевидна актуальность проведения исследований вибропоглощающих

материалов на натуральных панелях фюзеляжа самолетов, позволяющих оценить эффективность их работы в условиях, моделирующих реальные.

Целью данной работы является изучение демпфирующих свойств вибропоглощающих материалов, разработанных в ВИАМ, методом ДМА – для дальнейшего выбора условий исследования, наиболее приближенных к условиям работы вибропоглощающего материала на поверхности элементов конструкции самолета, подверженных воздействию вибрации.

### Материалы и методы

В настоящее время при исследованиях значительное внимание уделяется разработке вибропоглощающих материалов на основе термоэластопластов ввиду их высокой эластичности, в том числе при отрицательных температурах (до  $-60^\circ\text{C}$ ), и возможности (в отличие от резин) перерабатывать их литьем под давлением и экструзией как обычные термопласты.

Объектами исследования данной работы являются образцы разработанных в ВИАМ листовых вибропоглощающих материалов марок ВТП-1В, ВТП-2В и слоистого вибропоглощающего алюмотермоэластопласта.

Вибропоглощающий листовый материал ВТП-1В получают методом экструзии расплава композиции на основе термопластичного полиуретана со специальными добавками. Вибропоглощающий материал ВТП-1В рекомендуется для применения в качестве покрытий, эластичных имитаторов силовых элементов фюзеляжа и вибродемпфирующих прокладок, работающих в диапазоне температур от  $-60$  до  $+80^\circ\text{C}$  [9].

Слоистый вибропоглощающий листовый материал ВТП-2В состоит из слоя материала ВТП-1В, адгезионного слоя на основе модифицированного поливинилацетата ВПС-2,5 и армирующего слоя из алюминиевой фольги, усиленной стеклосеткой. Вибропоглощающий материал ВТП-2В предназначен для работы в интервале температур от  $-60$  до  $+80^\circ\text{C}$  и рекомендуется для применения в качестве покрытий панелей фюзеляжа в местах повышенной виброакустической нагрузки [10].

Вибропоглощающие материалы ВТП-1В и ВТП-2В приклеиваются к вибрирующим поверхностям клеем холодного отверждения ПУ-2 и ВК-27 [11–13].

Вибропоглощающий алюмотермоэластопласт представляет собой конструкцию типа «сэндвич», состоящую из двух наружных листов алюминиевого сплава и внутреннего слоя термоэластопласта и предназначенную для изготовления демпфирующих шайб и прокладок для крепления панелей интерьера и бортовой электронной аппаратуры с целью снижения вибрации и шума в салоне и кабине пассажирских самолетов.

Исследование демпфирующих свойств образцов вибропоглощающих материалов ВТП-1В и

ВТП-2В проводили на динамическом механическом анализаторе DMA/SDTA861 фирмы Mettler Toledo (в статической воздушной среде) в условиях сдвигового нагружения и трехточечного изгиба в диапазоне температур от  $-60$  до  $+80^{\circ}\text{C}$  (скорость нагрева  $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) и при частоте  $300$  Гц.

Образцы, исследовавшиеся в условиях сдвигового нагружения, представляли собой диски диаметром  $11$  мм. Два одинаковых образца симметрично фиксировались между двумя внешними неподвижными частями и центральным подвижным элементом, создающим переменную нагрузку.

Для исследования в условиях трехточечного изгиба использовали образцы размером  $10 \times 80$  мм, представлявшие собой вибропоглощающие материалы, наклеенные на металлическую подложку из алюминиевого сплава толщиной  $1$  мм (при исследовании алюмотермоэластопласта использовался непосредственно сам материал). Образец располагался на двух призматических опорах, переменная нагрузка прикладывалась к его середине посредством подвижной призматической опоры.

Акустические испытания вибропоглощающих материалов ВТП-1В и ВТП-2В (в виде покрытий с поверхностной плотностью  $1,7$  кг/м<sup>2</sup>) проводились на натурной панели фюзеляжа пассажирского самолета Ил-96 в камере АИ-3 в диапазоне частот от  $100$  до  $6300$  Гц при  $20^{\circ}\text{C}^*$ .

### Результаты

Результаты исследования демпфирующих свойств образцов вибропоглощающих материалов ВТП-1В и ВТП-2В в условиях сдвигового нагружения показаны на рис. 1, в условиях трехточечного изгиба – на рис. 2.

Приведенные графические зависимости коэффициента механических потерь от температуры для каждого вибропоглощающего материала в различных условиях испытания согласуются между собой по характеру кривых: для ВТП-1В наблюдается один пик ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ), лежащий в области отрицательных температур, для ВТП-2В – два пика (в области отрицательных и положительных температур).

Как упоминалось выше, максимальные механические потери в полимерах наблюдаются выше их температуры стеклования, в зоне наиболее сильно развитых релаксационных процессов. Температура стеклования в свою очередь зависит от химического состава полимерного звена – гибкости цепи, стерических эффектов, полярности, наличия пластификаторов и кристаллической фазы, боковых цепей, плотности связей и сополимеризации [7, 14, 15].

В связи с этим очевидно, что возникновение пика в области положительных температур связано с введением в состав вибропоглощающего материала ВТП-2В слоя на основе модифицированного поливинилацетата, который является одним из широко применяемых для демпфирования полимерных материалов. Более подробно эффект возникновения пика при температуре выше  $0^{\circ}\text{C}$  рассмотрен в работе [10].

По результатам исследования также видно, что в условиях сдвигового нагружения при  $20^{\circ}\text{C}$  вибропоглощающий материал ВТП-2В превосходит материал ВТП-1В по величине коэффициента механических потерь почти в 2 раза, в то время как в условиях трехточечного изгиба при данной температуре указанные вибропоглощающие материалы имеют близкие значения  $\text{tg}\delta \approx 0,12$ .

Исследования, проведенные в акустической камере ЦАГИ, показали, что применение вибропоглощающих материалов ВТП-1В и ВТП-2В в виде покрытий позволяет повысить звукоизоляцию панели фюзеляжа на  $2-9$  дБ в диапазоне частот от  $100$  до  $6300$  Гц при комнатной температуре. Результаты испытаний приведены на рис. 3. При этом видно, что при частоте  $300$  Гц покрытия из вибропоглощающих материалов ВТП-1В и ВТП-2В имеют одинаковую эффективность звукоизоляции. Следовательно, испытание в условиях трехточечного изгиба наиболее приближено к реальным условиям работы панелей фюзеляжа самолетов.

Существует мнение, что наилучшим решением задачи снижения вибраций и шума металлических покрытий было бы выполнение вибрирующих частей конструкций из вибропоглощающих сплавов без каких-либо дополнительных вибропоглощающих материалов [16]. Однако большинство металлов и сплавов имеют относительно низкие ( $\text{tg}\delta \leq 0,01$ ) или труднопредсказуемые нелинейные вибропоглощающие свойства (сплавы, имеющие специально разработанную кристаллическую структуру) [17].

Одним из решений поставленной задачи является принцип создания «сэндвич-системы», заключающийся во введении вибропоглощающего материала толщиной  $\sim 1$  мм между слоями металла и реализованный при разработке алюмотермоэластопласта [18–23].

К недостаткам подобных слоистых вибропоглощающих материалов исследователи и разработчики ВПМ относят увеличение массы вибрирующей конструкции вследствие наличия второго армирующего металлического слоя и в некоторых случаях неспособность точно повторять форму сложных по конфигурации вибрирующих поверхностей, а следовательно, отсутствие плотного прилегания к ним для обеспечения необходимого эффекта демпфирования [24, 25].

Демпфирующие свойства опытных образцов вибропоглощающего алюмотермоэластопласта

\*Испытания проведены А.А. Ткачевым (ФГУП «ЦАГИ»).

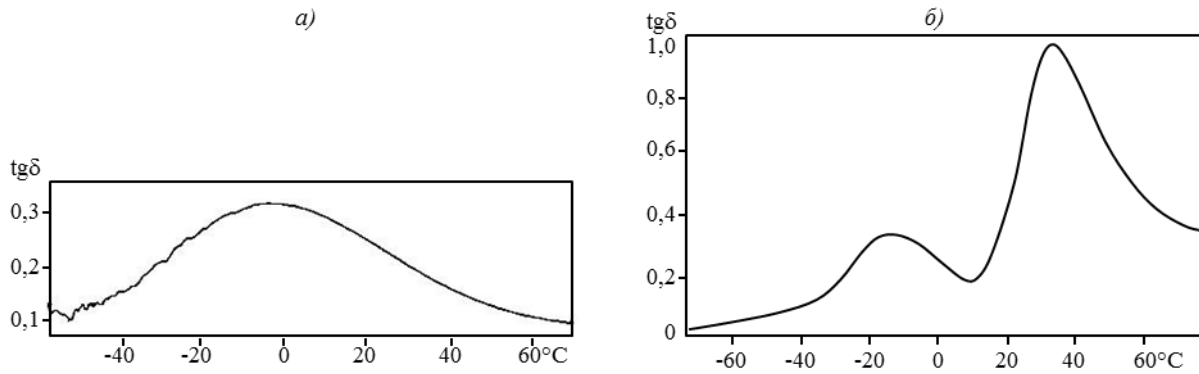


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента механических потерь образцов вибропоглощающих материалов ВТП-1В (а) и ВТП-2В (б) в условиях сдвигового нагружения

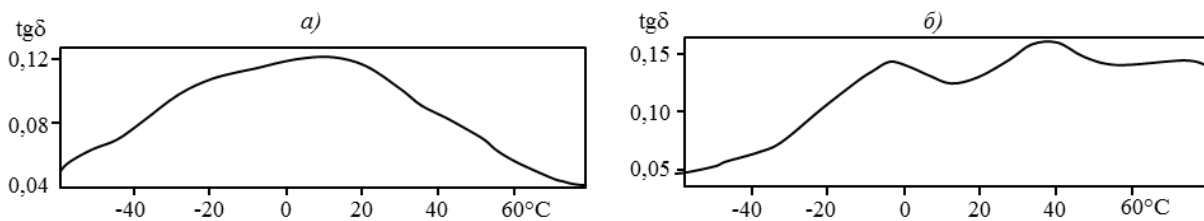


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента механических потерь образцов вибропоглощающих материалов ВТП-1В (а) и ВТП-2В (б) в условиях трехточечного изгиба

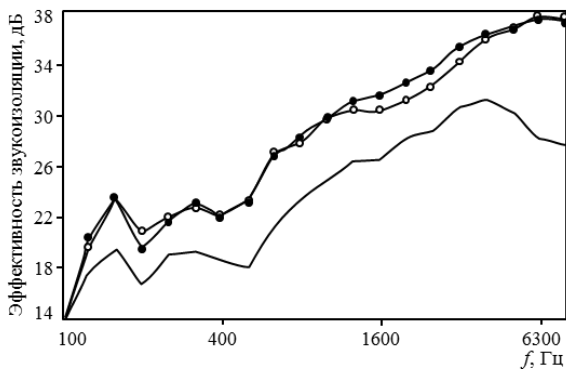


Рис. 3. Результаты акустических испытаний натурной панели фюзеляжа самолета Ил-96 с облицовкой из вибропоглощающих материалов ВТП-1В (○) и ВТП-2В (●) и без облицовки (—)

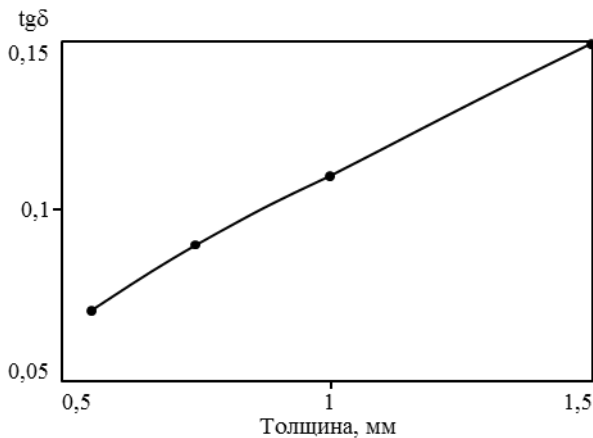


Рис. 4. Зависимость коэффициента механических потерь слоистого вибропоглощающего алюмотермоэластопласта от толщины внутреннего слоя термоэластопласта

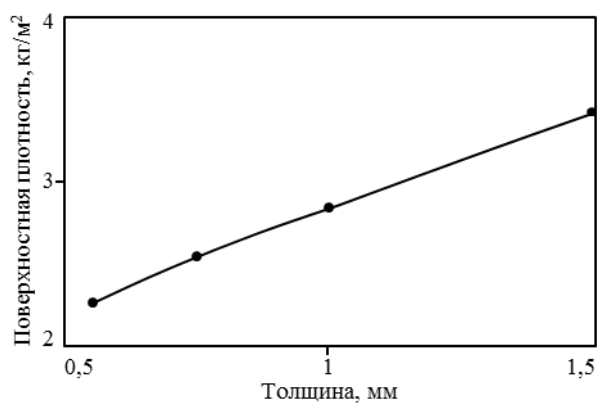


Рис. 5. Зависимость поверхностной плотности (масса 1 м²) слоистого вибропоглощающего алюмотермоэластопласта от толщины внутреннего слоя термоэластопласта

## Демпфирующие свойства опытных образцов вибропоглощающего алюмотермоэластопласта

Частота нагружения, Гц	Коэффициент механических потерь при температуре, °С		
	-60	+20	+80
100	0,04	0,15	0,05
200	0,03	0,16	0,06
300	0,02	0,17	0,07

исследованы методом ДМА в условиях трехточечного изгиба при температурах -60, +20 и +80°С и частотах 100, 200 и 300 Гц. Полученные результаты приведены в таблице, из данных которой следует, что вибропоглощающий алюмотермоэластопласт при частоте 300 Гц и 20°С по величине коэффициента механических потерь превосходит вибропоглощающие материалы ВТП-1В и ВТП-2В.

Подобный эффект может быть объяснен тем, что в вибропоглощающих покрытиях ВТП-1В и ВТП-2В и вибропоглощающем алюмотермоэластопласте реализуются различные механизмы деформации.

В зависимости от вида деформации, которой подвергаются вибропоглощающие полимерные материалы, они подразделяются на две категории: покрытия (extensional damping или free layer damping) и армированные ВПМ (constrained layer damping).

Демпфирование по первому типу осуществляется путем нанесения покрытия из ВПМ (например, ВТП-1В или ВТП-2В) на вибрирующую поверхность, при этом в вибропоглощающем материале реализуются деформации «растяжения–сжатия».

Вибропоглощающие материалы типа «сэндвич» содержат армирующие слои, модуль упругости которых превосходит модуль упругости полимерной прослойки. Механизм диссипации энергии в данном случае значительно отличается от предыдущего – наличие армирующего слоя вызывает относительно большие сдвиговые деформации в вязкоупругом полимерном слое [8, 26–29].

Зависимость коэффициента механических потерь слоистого вибропоглощающего алюмотермо-

эластопласта при 20°С и частоте 100 Гц от толщины внутреннего вибропоглощающего слоя термоэластопласта показана на рис. 4. Видно, что  $\text{tg}\delta$  возрастает с увеличением толщины полимерной прослойки, т. е. для достижения необходимого уровня вибропоглощения требуется увеличение толщины вибропоглощающего слоя, что приводит к увеличению массы конструкции (рис. 5). Однако существуют исследования, по результатам которых одним из способов снижения привеса по массе, вызываемого использованием ВПМ, является не сплошное, а частичное нанесение демпфирующего материала на поверхность конструкции, испытывающей вибрационные нагрузки [30]. В таком случае применение вибропоглощающего покрытия не приведет к увеличению массы конструкции.

## Обсуждение и заключения

Исследование демпфирующих свойств вибропоглощающих материалов авиационного назначения методом динамического механического анализа в условиях трехточечного изгиба является наиболее приближенным к реальным условиям их эксплуатации.

Армированные вибропоглощающие материалы типа «сэндвич» по демпфирующим свойствам превосходят вибропоглощающие покрытия.

Увеличение толщины полимерной прослойки вибропоглощающего материала типа «сэндвич» приводит к возрастанию коэффициента механических потерь и массы конструкции.

Вопрос применения материалов типа «сэндвич» или вибропоглощающих покрытий является спорным и остается на усмотрение конструкторов в каждом конкретном случае.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дорошенко Н.И., Чурсова Л.В. Эволюция материалов для лопастей вертолетов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 16–18.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы //Вестник РАН. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
6. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Сагомонова В.А., Антюфеева Н.В. Перспективный вибропоглощающий материал ВТП-3В //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 47–49.

7. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Никифорова Г.Г. Вибропоглощающие градиентные полимерные материалы //Пластические массы. 2007. №4. С. 30–33.
8. Rao M.D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes //Journal of Sound and Vibration. 2003. №262. P. 457–474.
9. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Ткачев А.А., Абакумова Н.М., Румянцева Т.В. Вибропоглощающий термоэластопласт ВТП-1В /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. «Термопластичные материалы». М.: ВИАМ. 2004. С. 30–31.
10. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Новые вибропоглощающие материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 51–54.
11. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 328–335.
12. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Тюменева Т.Ю. Свойства клеев и клеящих материалов для изделий авиационной техники //Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №1. С. 14–24.
13. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.
14. Gandhi F., Austruy J. Constrained-layer damping with gradient polymers for effectiveness over broad temperature ranges //The American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal. 2007. V. 45. №8. P. 1885–1893.
15. Wang H.Q., Jiang Z.G., Huang L. Development of Damping Materials //Chinese Polymer Bulletin. 2006 (электронная версия).
16. Морозова Н.Н., Никонова О.М. Конструкционные вибропоглощающие материалы и их применение /В сб. материалы к краткосрочному семинару «Вибропоглощающие материалы и покрытия и их применение». Л. 1974. С. 25–29.
17. Jones D.I.G. Shock and Vibration Handbook. 5-th edition. NY: McGraw-Hill. 2011 (электронная версия).
18. Method of forming noise-damping material with ultrathin viscoelastic layer: pat. 6202462 US; publ. 2001.
19. Lu P., Liu X. Analysis of damping characteristics for sandwich beams with a polyurea viscoelastic layer //Advanced Materials Research. 2012. V. 374–377. P. 764–769.
20. Energy absorbing thermoplastic elastomer: pat. 8051947 US; publ. 2011.
21. Constrained layer damper, and related methods: pat. 8377553 US; publ. 2013.
22. Acoustic damping compositions: pat. 8028800 US; publ. 2011.
23. Method for manufacturing compartment made of steel/thermoplastic damping material composite structural plates: pat. 102825859 CN; publ. 2012.
24. Sheet molding compound damper component and methods for making and using the same: pat. 7172800 US; publ. 2007.
25. Oosting N.J., Hennessy J., Hanner D.T. Application of a Constrained Layer Damping Treatment to a Cast Aluminum V6 Engine Front Cover /In: Society of automotive engineers. NY. 2005. P. 2286.
26. Rongong J.A., Goruppa A.A., Buravalla V.R. Plasma deposition of constrained layer damping coatings //Journal of Mechanical Engineering Science. Part C. 2004. V. 218. P. 669–679.
27. Sperling L.H. Sound and Vibration Damping with Polymers: Basic Viscoelastic Definitions and Concepts /In: American Chemical Society Symposium Series. Washington. 1990. P. 5–23.
28. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. и др. Термоармирующие покрытия для тепловозопоглощающих материалов //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 04 (viam-works.ru).
29. Агафонова А.С., Беляев А.А., Кондрашов Э.К., Романов А.М. Особенности формирования монолитных конструкционных радиопоглощающих материалов на основе композитов, наполненных резистивным волокном //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 56–59.
30. Damped structural panel and method of making the same: pat. 6266427 US; publ. 2001.



УДК 677.017

Е.А. Пономарева<sup>1</sup>, Э.К. Кондрашов<sup>1</sup>, В.Т. Минаков<sup>1</sup>, Н.А. Полепкина<sup>1</sup>**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ГИДРОФОБИЗАЦИИ  
НЕТКАНЫХ ИГЛОПРОБИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ВОЛОКОН\***

*Подобраны технологические режимы гидрофобизации нетканых полотен на основе термостойких волокон тремя способами: ручным и непрерывным на промышленном оборудовании по однованному и двухванному методам. Разработаны рецептуры гидрофобизирующих составов для трех процессов пропитки на основе кремнийорганической эмульсии КЭ-37-18 с отвердителем – диацетатом свинца; приведены основные технологические параметры процессов: отжима, сушки и термообработки при гидрофобизации нетканых полотен; установлен привес после пропитки. Изучены и представлены свойства по водопоглощению нетканого материала, гидрофобизированного непрерывным способом на промышленном оборудовании.*

**Ключевые слова:** *нетканые полотна, термостойкие волокна, гидрофобизация, пропитка, кремнийорганическая эмульсия, катализатор, диацетат свинца, однованный и двухванный методы, непрерывный технологический процесс, водопоглощение.*

*To ensure the lifetime and reliability of the materials applied for thermal protection the course of their short-term operation, the technological process of hydrophobic nonwovens modified by organosilicon compounds with improved humidity resistance and moisture absorption manufacture was developed. The technological modes of nonwovens based on heat-resistant fibers hydrofobization in three ways were determined: manual and continuous mode on the industrial equipment on single-bath and two-bath methods. The compositions for the three hydrophobic impregnation processes based on organosilicon emulsion KE-37-18 with lead diacetate hardener are developed; the main technological parameters of processes are hereby provided: extraction, drying, and heat treatment during the nonwovens hydrofobization; the additional weight by impregnation is set up. Water absorption properties of the hydrophobized nonwoven by continuous process on industrial equipment are hereby investigated.*

**Keywords:** *nonwoven fabrics, heat resistant filaments, hydrophobization, impregnation, the silicoorganic emulsion, the catalyst, lead diacetate, single-bath and two-bath methods, continuous technical process, water absorption.*

<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

\* В работе принимал участие к.т.н. Е.Г. Сурнин.

**Введение**

Технологический прогресс в различных отраслях народного хозяйства невозможен без создания новых материалов, обладающих ценным комплексом свойств и обеспечивающих возможность их эксплуатации в экстремальных условиях [1–3].

Для обеспечения ресурса и надежности работы материалов, используемых для теплозащиты конструктивных элементов от теплового воздействия до 430°C в процессе их кратковременной эксплуатации, необходима разработка гидрофобных нетканых материалов, модифицированных кремнийорганическими соединениями, с улучшенной влагостойкостью и водопоглощением [4–7].

**Материалы и методы**

Уникальные свойства термостойких волокон позволяют получить материалы, работоспособные длительно при повышенных температурах. В настоящее время гидрофобизированные нетканые полотна на основе термостойких волокон марок АТМ-16 (терлон+аримид+лола) и АТМ-15

(терлон+фенилон) используются в авиационной технике в качестве теплоизоляционных материалов [8–10].

Трудоемкость получения этих материалов обусловлена необходимостью применения ручного труда при пропитке нетканых полотен гидрофобизируемым составом, что в значительной степени снижает эффективность их использования в авиа- и ракетостроении [11, 12].

Дальнейшее расширение производства теплоизоляционных материалов на основе термостойких волокон будет возможно только в случае успешного решения проблемы проведения процесса гидрофобизации нетканых иглопробивных полотен на промышленном оборудовании, исключая необходимость применения ручного труда [13, 14].

**Результаты**

В ходе разработки процесс гидрофобизации вышеуказанных материалов проводился вручную на заводе-изготовителе теплоизоляционных дета-

лей. В качестве гидрофобизирующего агента использовали кремнийорганическую эмульсию КЭ-37-18, а в качестве катализатора процесса гидрофобизации – диацетат свинца [4, 5].

Поступающие на завод-изготовитель теплоизоляционных деталей нетканые полотна нарезают на заготовки различных размеров, которые помещают в пропиточную ванну. Состав пропиточного раствора на 1 литр воды: эмульсия КЭ-37-18 (35 г/л)+диацетат свинца (1,5 г/л).

Пропитанные заготовки (продолжительность пропитки не менее 3 мин), содержащие до 700% гидрофобизирующей смеси, переносят на сушильные рамы и выдерживают в горизонтальном положении до прекращения стекания 6–10 мин. Сушат пропитанные заготовки в термощкафу при 100–120°C до привеса по сухому остатку 15%. Часть заготовок бракуется вследствие превышения допустимых норм по водопоглощению [15, 16].

Основными недостатками существующего метода гидрофобизации нетканых полотен на основе термостойких волокон являются низкие производительность труда и качество гидрофобизированного материала.

Разработан технологический процесс пропитки нетканого полотна непрерывным способом по однованному методу на агрегате для специальных видов отделки типа АОС-182.

Агрегат АОС-182 состоит из пропиточной ванны с плюсовочно-роликковым аппаратом и двух видов сушилки с тремя ярусами инфракрасных излучателей.

Агрегат АОС-182 имеет следующие рабочие характеристики:

Установленная мощность, кВт	537,9
Производительность, пог. м/ч	до 183
Рабочая ширина, м	1,85
Занимаемая площадь, м <sup>2</sup>	113
Скорость выпуска полотна, м/мин	0,9–5,4
Температура на поверхности материала, °С	105
Температура на поверхности материала в сушилке, °С	150.

Допустимая норма по водопоглощению, определяемому путем принудительного погружения в воду, составляет не более 10%.

Процесс гидрофобизации нетканых полотен включает следующие стадии:

- пропитка материала гидрофобизирующим составом;
- отжим и сушка материала;
- термообработка.

В соответствии с технологическими стадиями процесса гидрофобизации исследовано влияние состава гидрофобизирующей пропитки, степени отжима, условий сушки и термообработки на свойства гидрофобизированного материала [3].

На основании требований, предъявляемых к теплоизоляционным материалам, привес по сухому остатку при пропитке не должен превышать 10% от массы полотна. Исследование влияния

концентрации эмульсии КЭ-37-18 на привес гидрофобизированных образцов проводили в интервале концентраций эмульсии от 10 до 200 г/л. Результаты исследований (рис. 1) свидетельствуют о прямо пропорциональной зависимости привеса от концентрации эмульсии, причем допустимые концентрации эмульсии КЭ-87-18, обеспечивающие привес не более 10%, для степеней отжима пропиточных образцов 250 и 490% составляют соответственно 120 и 75 г/л.

Исследование влияния состава гидрофобизирующей смеси на водопоглощение гидрофобизированного материала проводили в интервале концентраций эмульсии КЭ-37-18 от 40 до 120 г/л. Результаты исследований (табл. 1) свидетельствуют о возможности получения гидрофобизированного материала с удовлетворительными свойствами по водопоглощению практически во всем исследованном диапазоне концентраций эмульсии КЭ-37-18.

В качестве катализатора при гидрофобизации использовали диацетат свинца. Существенным недостатком использования этого катализатора является то, что повышение концентрации диацетата свинца в гидрофобизирующей ванне свыше 5–6 г/л приводит к выпадению осадка – продуктов гидролиза диацетата свинца. Это явление можно устранить путем введения в раствор небольшого количества уксусной кислоты, что нежелательно вследствие снижения рН системы. В связи с этим процесс гидрофобизации проводили при концентрации диацетата свинца в пропиточной ванне не более 2,5% от концентрации эмульсии КЭ-37-18 [17].

Для определения расхода реагентов гидрофобизирующей ванны проведены исследования выбираемости эмульсии КЭ-37-18 и катализатора (диацетата свинца) в процессе гидрофобизации. По результатам исследований (рис. 2, кривая 3) установлено, что с увеличением числа пропиток концентрация эмульсии в гидрофобизирующей ванне уменьшается. Расход эмульсии определяется исходной концентрацией эмульсии и степенью отжима пропиточных образцов и соответствует значениям 50–55 г/м<sup>2</sup> при соблюдении требования к привесу по сухому остатку – не более 10%.

С увеличением числа пропиток (рис. 2, кривая 1) и, следовательно, с уменьшением концентрации эмульсии в гидрофобизирующем составе водопоглощение образцов нетканого материала увеличивается. Абсолютные значения водопоглощения образцов после первой и седьмой пропитки отличаются незначительно, что является косвенным доказательством возможности проведения процесса гидрофобизации в широком диапазоне концентраций эмульсии КЭ-37-18.

Анализ экспериментальных данных (табл. 2) свидетельствует о неизбирательном характере выбираемости катализатора: начальная и конечная концентрации диацетата свинца в пропиточных ваннах практически не отличаются [18].

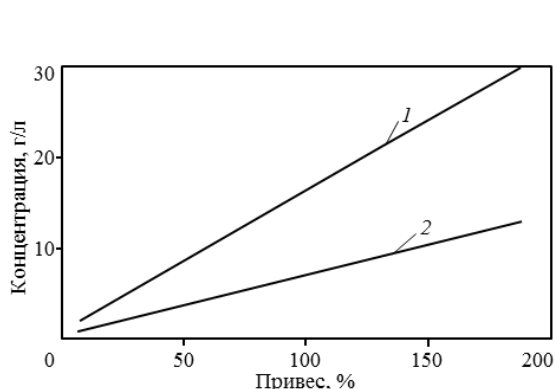


Рис. 1. Влияние концентрации эмульсии КЭ-37-18 на привес гидрофобизированных образцов при степени отжима 490 (1) и 250% (2)

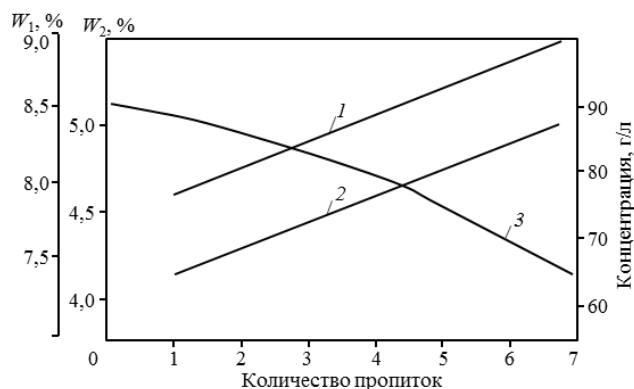


Рис. 2. Влияние количества пропиток на водопоглощение гидрофобизированных образцов, определенное методами принудительного погружения (1) и флотации (2), и выбираемость (3) эмульсии КЭ-37-18 при гидрофобизации нетканого материала размером 50×50 мм

Рис. 3. Влияние количества пропиток на выбираемость эмульсии КЭ-37-18 при гидрофобизации образцов нетканого материала однованным (1) и двухванными способами (2)

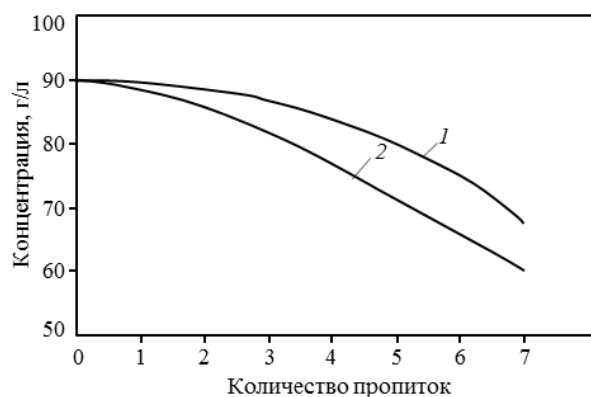


Таблица 1

**Влияние концентрации эмульсии КЭ-37-18 в пропиточной ванне на водопоглощение гидрофобизированных образцов**

Концентрация эмульсии, г/л	Водопоглощение, %, определенное методом	
	принудительного погружения	флотации
40	8,7	4,8
70	8,1	4,2
80	7,8	4,1
100	7,4	3,8
120	6,9	4,0

Таблица 2

**Влияние числа пропиток на концентрацию катализатора в гидрофобизирующей ванне\***

Количество пропиток	Оптическая плотность раствора комплексного соединения свинца с дитизоном в хлороформе	Концентрация диацетата свинца, г/л
Исходный раствор	0,73	2,0
1	0,72	1,9
2	0,73	2,0
3	0,71	1,9
4	0,72	1,9
5	0,70	1,9
6	0,71	1,9
7	0,70	1,9

\* Размер образцов при пропитке составлял 50×50 мм<sup>2</sup>.

Таблица 3

## Свойства нетканого материала, гидрофобизированного на агрегате АОС-182

Показатели	Значения показателей для гидрофобизирующей ванны состава	
	1	2
Привес от пропитки, г/м <sup>2</sup>	30–35	47–61
Водопоглощение, %, определенное методом: принудительного погружения флотации	4,08–5,3 2,4–3,1	4,1–5,7 1,6–2,0
Химический анализ: рН среды содержание ионов Cl и SO <sub>4</sub>	7,3 Не обнаружено	7,0 Не обнаружено
Концентрация компонентов, г/л: эмульсия КЭ-37-18 диацетат свинца	110 6,6	120 7,2

Таблица 4

## Свойства нетканого материала, обработанного по однованному и двухванному методам

Концентрация эмульсии КЭ-37-18, г/л	Метод гидрофобизации					
	однованный			двухванный		
	Привес, %	Водопоглощение*, %		Привес, %	Водопоглощение*, %	
		W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>		W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>
40	7,1	8,7	4,8	7,8	6,0	4,3
70	9,8	8,1	4,2	10,3	5,7	3,7
80	11,4	7,8	4,1	13,3	5,1	3,5
100	15,8	7,4	3,8	16,2	4,5	3,3
120	18,2	6,9	4,0	21,2	5,4	3,6

\* W<sub>1</sub> и W<sub>2</sub> – значения водопоглощения, определенного соответственно методами принудительного погружения и флотации.

Таблица 5

## Влияние продолжительности выдержки гидрофобизирующей эмульсии на свойства гидрофобных волокон

Продолжительность хранения эмульсии, ч	Привес, %	Водопоглощение, %	
		W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>
Свежеприготовленная эмульсия	16,2	4,5	3,3
24	15,7	4,9	3,2
48	16,0	5,2	3,4
72	15,9	5,3	3,5
96	15,4	5,1	3,3

Одним из факторов, существенно влияющих на качество процесса гидрофобизации, является продолжительность обработки нетканых полотен гидрофобизирующим составом. Проведенные исследования показали возможность улучшения качества гидрофобизированных образцов путем увеличения продолжительности пропитки. Значения водопоглощения, определенные методами принудительного погружения и флотации, при продолжительности обработки 0,5 мин составляют соответственно 8,3 и 5,1%, при продолжительности 5 мин – соответственно 5,5 и 2,8% [1].

Существующие в промышленности установки по отделке текстильных материалов обеспечивают продолжительность пропитки не более 0,5 мин. В связи с этим весьма актуальным явля-

ется решение проблемы, связанной с увеличением продолжительности пропитки, что может быть осуществлено либо благодаря применению многократной пропитки, либо путем изменения аппаратного оформления процесса.

После пропитки нетканых полотен содержание гидрофобизирующей эмульсии в образцах достигает 750–800% от массы исходного материала. Процесс сушки таких образцов чрезвычайно длителен и составляет 5 ч. Для сокращения продолжительности сушки проводили отжим образцов после пропитки на отжимных вальцах до привеса 250–490%.

Проведенные исследования подтверждают целесообразность использования двухступенчатого режима сушки: 1 ч при 100°C (в этом случае

происходит испарение основной массы воды) и 1–2 ч при 145°C. Выбранный режим сушки можно осуществлять на агрегате АОС-182 (табл. 3).

По результатам исследований рекомендован следующий режим однованного процесса гидрофобизации нетканых иглопробивных полотен массой 600–650 г/м<sup>2</sup> на агрегате АОС-182:

Концентрация эмульсии КЭ-37-18, г/л . . . . .	40–120
Концентрация диацетата свинца, %	
от количества эмульсии . . . . .	2,5
Степень отжима, % . . . . .	250
Скорость выпуска, м/мин . . . . .	1
Температура в зонах сушки СИ-181, °С	
(один проход) . . . . .	70–80–90
Температура в зонах сушки СИ-182, °С	
(два прохода) . . . . .	110–120–140
Продолжительность пребывания в зоне сушильной камеры, мин . . . . .	30.

По рекомендованному технологическому режиму однованного процесса гидрофобизации изготовлены опытные партии гидрофобизированных нетканых иглопробивных материалов марок АТМ-15М и АТМ-16 с высокими гидрофобными свойствами [10].

Полученные материалы обладают удовлетворительными гидрофобными свойствами: значения водопоглощения составляют 4,08–5,7 и 1,6–3,1% для методов принудительного погружения и флотации соответственно.

Разработанный режим гидрофобизации на агрегате АОС-182 предполагает однованный метод пропитки нетканого материала гидрофобизирующей смесью состава 100–120 г/л эмульсии КЭ-37-18: 3 г/л диацетата свинца.

Существенным недостатком указанного метода гидрофобизации является невозможность многократного использования гидрофобизирующей смеси вследствие ее низкой жизнеспособности, обусловленной снижением агрегативной устойчивости водной эмульсии КЭ-37-18 в результате введения в систему соли двухвалентного металла – диацетата свинца. Визуально установлено, что расслаивание гидрофобизирующего состава начинается через 18–20 ч после введения в систему катализатора [14].

Одним из возможных направлений устранения указанного недостатка является двухванный метод гидрофобизации нетканого полотна. Проведение процесса гидрофобизации в этом случае заключается в следующем: в первой ванне материал пропитывают раствором катализатора заданной концентрации, после отжима материал обрабатывают во второй ванне гидрофобизирующей эмульсией КЭ-37-18, отжимают, высушивают и подвергают термообработке [1].

С целью выяснения целесообразности проведения двухванного метода гидрофобизации нетканых полотен исследовали гидрофобность материалов, обработанных гидрофобизирующим аген-

том, по одно- и двухванному способу (размер образцов и режимы сушки для однованного и двухванного способов гидрофобизации одинаковы: 1 ч при 100°C и 2 ч при 145°C).

*Однованный способ пропитки проводили в следующих условиях:*

Концентрация эмульсии КЭ-37-18, г/л . . . . .	40–120
Концентрация диацетата свинца, г/л . . . . .	2
Продолжительность пропитки, мин . . . . .	2
Степень отжима, % . . . . .	490.

*Двухванный метод гидрофобизации проводили в следующих условиях:*

Концентрация диацетата свинца	
в первой ванне, г/л . . . . .	2
Концентрация эмульсии КЭ-37-18	
во второй ванне, г/л . . . . .	40–120
Продолжительность пропитки	
в первой и второй ванне, мин . . . . .	по 2
Степень отжима в первой и второй ваннах, % . . . . .	по 490.

Экспериментальные данные (табл. 4) свидетельствуют о возможности проведения процесса гидрофобизации в широком диапазоне концентрации эмульсии КЭ-37-18 как при однованном, так и при двухванном методе пропитки, причем двухванный метод гидрофобизации обеспечивает возможность получения материалов с более высокой гидрофобностью.

Проведение двухванного способа гидрофобизации позволяет снизить расход эмульсии КЭ-37-18 вследствие многократного ее использования и благодаря увеличению продолжительности хранения гидрофобизирующего состава, которая в этом случае практически не влияет на гидрофобные свойства полученных образцов (табл. 5).

В данном случае концентрация эмульсии КЭ-37-18 составляла 100 г/л, состав гидрофобизирующей эмульсии не обновлялся, эмульсия использовалась многократно. Концентрация катализатора в первой ванне: 2 г/л.

При исследовании расхода эмульсии КЭ-37-18 установлено, что с увеличением количества пропиток концентрация эмульсии в гидрофобизирующей системе уменьшается как при однованном, так и при двухванном способе. Следует отметить, что конечное значение концентрации эмульсии в гидрофобизирующей ванне при двухванном способе гидрофобизации несколько меньше, чем при однованном, что обусловлено, по-видимому, некоторым несоответствием значений степени отжима образцов после первой и второй пропиточных ванн (рис. 3). Расход эмульсии КЭ-37-18 при двухванном способе составляет 50–55 г/м<sup>2</sup>.

Приведенные результаты исследований свидетельствуют о целесообразности проведения процесса гидрофобизации нетканых иглопробивных полотен на основе термостойких волокон непрерывным способом на промышленном оборудовании как по однованному, так и по двухванному методу [3].

**Обсуждение и заключения**

Разработан технологический процесс гидрофобизации нетканых полотен на основе термостойких волокон ручным и непрерывным способом на промышленном оборудовании по однованному и двухванному методам.

Разработаны рецептуры пропиточных составов на основе кремнийорганической эмульсии КЭ-37-18 и катализатора – диацетата свинца. Установлены технологические параметры отжима, сушки и термообработки при гидрофобизации нетканых полотен.

Исследованы водопоглощающие свойства гидрофобизированных нетканых материалов.

Проведение процесса гидрофобизации нетканых полотен механизированным способом на промышленном оборудовании позволит снизить трудоемкость процесса и увеличить производительность труда, а также повысить качество гидрофобных свойств и снизить расход пропиточного состава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. С. 28–35.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
4. Нессонова Т.Д., Гриневиц К.П. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия. 1992. С. 127–129.
5. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат. 1955. С. 408–419; 448–459.
6. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
7. Горчакова В.М., Измайлов Б.А. Нетканые текстильные материалы, модифицированные кремнийорганическими соединениями //Текстильная промышленность. 2010. №5. С. 50–52.
8. Кондрашов Э.К., Кузьмин В.В., Минаков В.Т., Пономарева Е.А. Нетканые материалы на основе термостойких волокон и межплиточные уплотнения //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 05 (viam-works.ru).
9. Луговой А.А., Бабашов В.Г., Карпов Ю.В. Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).
10. Краснов Л.Л., Кирина З.В. Материалы, обеспечивающие защиту конструктивных элементов от теплового воздействия в процессе их кратковременной и длительной эксплуатации при температуре 260°C //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 3–7.
11. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
12. Фомин Б.М., Николаев С.Д., Егоров Н.В. Перспектива выпуска огнезащитных тканей //Текстильная промышленность. 2011. №2. С. 64–66.
13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
14. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Эпоксидные стеклопластики с улучшенной влаго- и водостойкостью //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 29–31.
15. Садова С.Ф. Полимерные препараты для текстильной промышленности //Барьер безопасности. 2012. №1. С. 87–89.
16. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. М. 2001. Т. 3. 540 с.
17. Измайлов Б.А., Горчакова В.М. Защитные пленки материалов от биоповреждений и влаги //Нетканые материалы. 2008. №1(2). С. 10–14.
18. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1999. С. 975–977.

УДК 678.7

М.А. Венедиктова<sup>1</sup>, И.С. Наумов<sup>1</sup>, А.М. Чайкун<sup>1</sup>, О.А. Елисеев<sup>1</sup>**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ ФТОРСИЛОКСАНОВЫХ И СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ И РЕЗИН НА ИХ ОСНОВЕ (обзор)**

*В обзоре описаны современные тенденции развития фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе. Такой подход представляется крайне актуальным, так как значительное увеличение интенсивности эксплуатации авиационной техники диктует новые требования к резинам, применяемым для изготовления соответствующих деталей. Это, прежде всего, увеличение температурного режима эксплуатации и повышение эксплуатационных характеристик. Поэтому представляет особый интерес совершенствование рецептур резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков, так как они обеспечивают широкий температурный режим эксплуатации изделий из них и обладают высокими рабочими характеристиками. Резины на основе силоксановых каучуков работоспособны на воздухе в широком температурном диапазоне, однако имеют низкую топливо- и маслостойкость. Высокомолекулярные фторсилоксановые каучуки и резины на их основе имеют сбалансированное сочетание стойкости к агрессивным средам с работоспособностью в широком температурном интервале. Таким образом, совершенствование рецептур резин из указанных каучуков позволит улучшить их эксплуатационные характеристики и увеличить срок службы авиационной техники. Выявленные в работе закономерности позволяют проводить исследования и создавать новые рецептуры отечественных резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков с учетом современных тенденций.*

**Ключевые слова:** резины, каучуки, фторсилоксановые каучуки, силоксановые каучуки.

*This overview describes current development trends of fluorosiloxane and siloxane rubbers as well as the rubber compounds based on them. This approach is extremely insistent, since a significant increase in the aerotechnics operation intensity is dictating new requirements to rubber compounds used for manufacture of the relevant components. This is primarily an increase of operating temperature as well as performance characteristics. It is therefore of particular interest to improve the rubbers composition based on siloxane and fluorosiloxane, because they provide a wide range operating temperatures of these components and have high working characteristics. Silicone based rubber compounds are functional in air with a wide temperature range; however it has a low fuel and oil resistance. Macromolecular fluorosiloxane rubbers and rubber compounds based on them have a balanced combination of resistance to aggressive environments and performance in a wide temperature range. Thus the improvement of these rubber compositions will enhance their operational effectiveness and extend the service life of aerotechnics. The regularities identified in this work allow to research and develop the new compositions of domestic rubber compounds based on siloxane and fluorosiloxane in accordance with the current trends.*

**Keywords:** rubber, rubber compounds, fluorosilicone rubbers, silicone rubbers.

<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

Значительное ужесточение условий эксплуатации и повышение требований к изделиям авиационной техники выдвигают дополнительные требования к резиновым смесям, применяемым для их изготовления [1–11]. Поэтому представляется актуальным оценить современные тенденции и возможные направления совершенствования рецептур резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков, массово применяемых в авиации. Резины на основе силоксановых каучуков обеспечивают высокую термическую стойкость, атмосферостойкость, стойкость к действию кислорода и озона при повышенных температурах, радиационную стойкость, нетоксичность и

биологическую инертность, хорошие электроизоляционные свойства.

Серьезным преимуществом фторсилоксановых эластомерных материалов является морозостойкость, а также способность длительно сохранять высокие эксплуатационные свойства при длительном воздействии агрессивных сред и высоких температур.

В данной работе изучено современное состояние вопроса создания резин на основе силоксановых и фторсилоксановых каучуков, выявлены современные тенденции в области резин из указанных каучуков, определены способы совершенствования рецептур и создания новых отечественных резин.

### *Фторсилоксановые каучуки и резины на их основе*

Наибольшее количество патентов в области фторсилоксановых каучуков и резин на их основе зарегистрировано в Японии. В большей части работ улучшение свойств достигается путем использования в композициях модифицированных фторсилоксановых каучуков [12–19].

В работе [15] предложен органосилоксан, в котором отсутствуют соседствующие друг с другом фторуглеродные и винильные группы, в результате чего винильный заместитель приобретает большую подвижность. Поэтому винильная группа может намного эффективнее участвовать в образовании поперечных связей в процессе вулканизации, что придает композициям, полученным на основе данного каучука, превосходную стойкость к маслам и органическим растворителям, а также, по утверждению авторов изобретения, улучшенные механические свойства, которые, к сожалению, в патенте не приведены.

Интерес представляет заявка [17], в которой предложена технология изготовления фторсилоксановых сополимеров, имеющих высокую стойкость к коррозии, – полимеризация циклических трисилоксана и полисилоксана в присутствии щелочного катализатора.

В работе [18] описывается фторсилоксановая композиция, содержащая гибкие полимерные звенья, что обеспечивает изоляцию материала без использования в рецептуре наполнителя.

В работах из Японии также прослеживается тенденция применения в композициях новых химических веществ для придания новых свойств [20, 21].

В патенте [20] улучшенная топливостойкость фторсилоксановой композиции достигается путем использования поверхностно-модифицированного наполнителя – дивинилтетраметилдисилазана.

В исследовании [21] предложена композиция на основе фторсилоксанового каучука, термостойкость которой увеличена благодаря введению в резиновую смесь неорганического наполнителя в качестве анионообменника – гидрокальцита, что привело к минимальному ухудшению физических свойств даже после воздействия температур 200°C и выше.

Представляет интерес исследовательская работа [22], которая знакомит с новой технологией на основе нагревания и поверхностного окисления углеродных нанотрубок для решения проблемы обеспечения адгезии между углеродными нанотрубками и фторсилоксановым каучуком. При оптимизации процесса окисления углеродных нанотрубок достигается более стабильная связь между каучуком и наполнителем при высокотемпературном воздействии. Впервые получены высокоэффективные уплотнения на основе смеси «каучук+углеродные нанотрубки» для их эксплуатации в среде масел.

Распространенным направлением является улучшение свойств путем совмещения каучуков, а также введения в состав композиции олигомеров [23–29].

В работе [27] приведен метод модификации рецептуры композиции с уменьшенным временем вулканизации, что не ухудшает механические свойства. Это достигается путем введения в композицию органического агента вулканизации пероксида надуглеродного типа и низкомолекулярного соединения в качестве соагента вулканизации.

В патенте [29] предлагаются фторсилоксановые резиновые смеси, в которых повышение прочности достигается благодаря использованию метилвинилсилоксанового полимера и полидиметилсилоксанового блоксополимера. Таким образом, путем модификации полиорганосилоксанов японские разработчики повышают прочность фторсилоксановых эластомеров.

Улучшить эксплуатационные характеристики также можно за счет разработки методов получения комбинированных конструкций (многослойный материал типа «ламинат») из фторсилоксанового и силоксанового каучуков [30–33].

Таким образом, проведенные исследования показали, что в Японии улучшение эксплуатационных характеристик фторсилоксановых эластомеров достигается в основном путем модифицирования фторсилоксановых каучуков, а также применения новых веществ в рецептуростроении, совмещения каучуков и введения в состав композиции олигомеров.

Анализ работ из США по фторсилоксановым эластомерам показал, что большое распространение получила тенденция применения в композициях новых веществ и использования тонких химических приемов [34–37].

В патенте [34] представлена термостабильная фторсилоксановая композиция, в которой повышение термостойкости достигается за счет введения в рецептуру тонкодисперсного наполнителя – гидроксида церия.

В охранном документе [35] описана композиция термовулканизуемого фторсилоксанового каучука с улучшенной маслостойкостью, содержащая смесь оксидов металлов.

Разработчики также стремятся к улучшению физико-механических свойств вулканизатов на основе фторсилоксановых эластомеров за счет введения новых наполнителей [38–40].

В исследовании [40] описана композиция, содержащая наполнитель, обработанный низкомолекулярными фторсилоксанами.

В материале [41] предлагается низкотемпературное смешение высоковязких вулканизуемых каучуков в качестве нового технологического приема.

Одна из лидирующих фирм Америки – Dow Corning Corporation – также развивает направление повышения прочности фторсилоксановых



эластомеров и композиций на их основе путем модификации каучуков [42].

Анализ работ китайских ученых показал, что упор в исследованиях фторсилоксанов сделан на многокомпонентные рецептуры, а также на использование смесей каучуков, что позволяет добиться улучшения комплекса свойств композиций [43–47].

В материале [43] представлен уплотнительный резиновый материал на основе фторсилоксанового каучука, модифицированного ректоритом (глинистый минерал). Интерес представляет комплекс свойств, присущих данному материалу:

- температура хрупкости составляет  $-60^{\circ}\text{C}$ ;
  - низкий уровень показателя остаточного сжатия – менее 15% после  $10^4$  циклов под давлением 30 МПа;
  - условная прочность при растяжении 8 МПа; относительное удлинение при разрыве 300%.
- Уплотнительная резина обладает высокой маслоустойчивостью, озоностойкостью, эрозионной стойкостью, не отслаивается, не растрескивается и имеет срок службы  $>10$  лет.

Представляет интерес работа [44], в которой представлена рецептура уплотнительного маслоустойчивого материала для автомобильных двигателей и способ его получения. Представленный материал имеет превосходную стойкость к температурным перепадам, маслам, растворителям и химикатам за счет использования смеси из 40–50 мас. ч. фторсилоксанового каучука, 20–30 мас. ч. хлорированного бутилкаучука, 20–40 мас. ч. хлорсульфированного полиэтилена; и одновременно сохраняет хорошие механические свойства при эксплуатации.

В работе [45] описывается способ получения смеси «фторсилоксановый+силоксановый каучук» для высоковольтных проводов системы зажигания в автомобиле. Композиция содержит в своем составе: 20–90 мас. ч. фторсилоксанового каучука; 10–80 мас. ч. силоксанового каучука; 30–100 мас. ч. усиливающего наполнителя; 1–30 мас. ч. структурирующего агента; 1–30 мас. ч. антипирена; 1–100 мас. ч. добавки, придающей стойкость к электрическому пробую, и 0,5–4 мас. ч. агента вулканизации. Суть метода изготовления композиции заключается в предварительном смешении ингредиентов, за исключением агента вулканизации, проведении тепловой обработки (при защите от попадания азота или обеспечении вакуума), после чего добавляется агент вулканизации. Указанная композиция обеспечивает превосходную теплостойкость и электрическое аварийное сопротивление и рекомендуется к применению для высоковольтных проводов автомобильных двигателей.

В работе [48] исследовано влияние микрочастиц нитрида кремния и их комбинации с наночастицами оксида алюминия (26:4) при одинаковой объемной концентрации (30%) на свойства силок-

сановых резин. Установлено, что применение небольшого количества наночастиц оксида алюминия позволяет в 3 раза повысить теплопроводность силоксановых резин, наполненных нитридом кремния, а также улучшить их электроизоляционные свойства.

В патенте [49] показаны варианты разработки новых доступных диорганодихлорсиланов путем введения в боковую цепь органосилоксанов различных звеньев.

Проблема разработки новых эластомеров отражена в работе [50], в которой предлагается для создания термомаслобензостойких материалов модификация полиметилсилоксанов гексафторидными звеньями.

В патенте [51] приведен способ получения фторорганосилоксановых сополимеров путем сополимеризации  $\alpha$ -,  $\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксана среднего состава с 1,3,5-трис(3,3,3-трифторпропил)циклотрисилаксаном и триорганосиланом при нагревании до  $70$ – $110^{\circ}\text{C}$  в присутствии щелочного катализатора в количестве 0,001–0,5% (по массе) от смеси реагентов.

Патенты, касающиеся рецептуры резиновых смесей, отсутствуют, за исключением патента [52], где рассмотрена композиция с повышенной маслоплывостойкостью, что позволяет значительно увеличить ресурс работы резинотехнических деталей в неподвижных и ограниченно подвижных соединениях в среде воздуха, топлив и масел. Отличие композиции состоит в использовании поли(метил-3,3,3-трифторпропилметилвинил)силоксанового каучука с молекулярной массой 900–1500 и молярной долей метилвинилсилоксановых звеньев 0,15–0,25%, а в качестве органополисилоксановой жидкости – диорганодиалкоксилана, и дополнительно оксида железа.

Улучшение морозостойкости фторкаучуков путем создания препятствий для образования внутри межмолекулярных водородных связей рассмотрено в статье [53].

#### *Силоксановые каучуки и резины на их основе*

В России давно разрабатываются различные силоксановые каучуки и резины на их основе. Одно из современных направлений улучшения свойств силоксановых резин – модификация каучука [54–57] и несколько других разработок.

В работе [54] представлен способ получения термоморозостойких силоксановых каучуков при помощи модификации дифенилсилоксановыми звеньями в процессе проведения анионной сополимеризации диметилциклосилоксанов, метилвинилсилоксанов и дифенилсиландиола при повышенной температуре и перемешивании в присутствии катализатора анионной полимеризации – полидиметилсилоксандиоля натрия. Использование таких приемов позволяет получать каучуки, сочетающие высокие морозостойкость (до  $-107^{\circ}\text{C}$ ) и термостойкость (потеря массы 3–5% при температуре  $280^{\circ}\text{C}$ ).

Широкое распространение в России получило также совершенствование рецептуры резиновых смесей [58–61].

Интерес представляет изобретение [59], в котором предложена рецептура резиновой смеси для изделий, работающих преимущественно в режиме теплового удара. Использование в качестве наполнителя смеси оксидов цинка, магния и кремния, обладающих термостабилизирующими свойствами и не являющихся соединениями металлов переменной валентности, обеспечивает достижение необходимого комплекса свойств: повышенные теплопроводность и стабильность эластических свойств вулканизата в процессе теплового старения, повышенную стабильность при хранении резиновой смеси.

Наибольшее количество исследований в области силиконовых каучуков и резин на их основе проводится в Японии. Основным направлением работ японских ученых по силиконовым эластомерам является создание теплостойких резин. Такой подход реализуется с помощью модифицирования каучука [62–73].

Представляет интерес работа [64], в которой описан компонент, повышающий термостойкость силиконового каучука, а именно – смесь оксида церия и силиконового масла, содержащего фенильные группы. Композиция является стабильной при длительном хранении, исключается преждевременная вулканизация.

В исследовании [74] описывается теплопроводящая электроизоляционная слоистая композиция, где промежуточный слой – это пленка из синтетической смолы (придает теплостойкость и электроизоляционные свойства), а внешние слои состоят из силиконовой резины (теплопроводной), в состав которой входят вулканизирующий агент, теплопроводящий наполнитель и промотор адгезии, содержащий по крайней мере одну из групп, имеющих в составе смолы, что и усиливает адгезию между слоями материала.

Встречаются также изобретения, где описываются композиции на основе силиконовых каучуков, в которых, помимо теплостойкости, добиваются еще и огнестойкости [75, 76].

В работе [75] представлена теплостойкая композиция, содержащая состав, сильно замедляющий горение и состоящий из оксида металла (14 мас. ч.) и платиносодержащего компонента (4 мас. ч.).

Анализ работ, проводимых в США, показал, что ведущими разработчиками в области силиконовых каучуков и резин на их основе являются фирмы Dow Corning Corporation и GE. Выявлено, что в последние годы патентуются маслостойкие [77–79] и огнестойкие композиции [80, 81] на основе силиконового каучука. Улучшение вышеперечисленных свойств достигается за счет совершенствования рецептуры. Так, в исследовании [77] описана маслостойкая композиция на основе

жидкого силиконового каучука, в состав которой входят: два винилсодержащих полиорганосилоксана с различной структурой и вязкостью; органическая гидрированная силиконовая смола, которая смешивается с обоими полиорганосилоксанами; платиновый катализатор; усиливающий кремнекислотный наполнитель; акцептор оксида или гидроксида щелочноземельного металла, а также промотор адгезии.

Интерес представляет работа [78], в которой описана термоотверждаемая композиция на основе силиконового каучука с улучшенной стойкостью к моторным маслам и охлаждающим жидкостям. Композиция включает в себя: 100 мас. ч. полиорганосилоксана, содержащего по крайней мере две связанные с кремнием алкильные группы в каждой молекуле, а также компонент, повышающий термостойкость силиконового каучука, а именно – смесь оксида церия и силиконового масла, содержащего фенильные группы. Смесь стабильна при длительном хранении, поэтому исключается преждевременная вулканизация.

В патенте [80] представлен огнестойкий изолирующий состав для проводов и кабелей на основе силиконового каучука, оксида кремния и воллостонита (силикат кальция безводный) с размером частиц 2–30 мкм.

Исследователи Китая и Японии проводят работы по повышению теплостойкости силиконовых каучуков [82–87]. Результат достигается как модификацией каучука, так и совершенствованием рецептуры.

Интерес представляет исследование [83], в котором описывается силиконовый каучук для теплостойких изделий и способ его получения. В сырой метилвинилсиликоновый каучук добавляют теплостойкий метилвинилфенилсиликоновый каучук и дополнительно используют силиконовую смолу и наноразмерный оксид церия в качестве теплостойких агентов, что снижает окислительное старение молекулярной цепи каучука и замедляет скорость высокотемпературного старения силиконовой резины.

В патенте [84] представлен состав маточной смеси термостойкой резины на основе силиконового каучука. Смесь включает в себя следующие компоненты: 185 мас. ч. метилвинилсиликоксана, 50 мас. ч. коллоидального диоксида кремния, 6 мас. ч. гидроксисиликонового масла, 7 мас. ч. масла №6, 5 мас. ч. фенилсиликонового масла, 0,6 мас. ч. водородсодержащего силиконового масла, 0,5 мас. ч. в сумме антиадгезионного агента и наноантипирена. Рабочая температура – не менее 400°C.

Интересные результаты также представлены в работе [86], в которой описана добавка, повышающая термостойкость силиконового каучука, – термостойкий прозрачный силиконовый каучук и способ получения добавки и каучука. Соединения три-(триметилсилил)фосфат, три-(триметилсилил)-

эфир борной кислоты и т. п. реагируют с ацетатом меди, в результате чего и получается добавка, повышающая термостойкость силоксанового каучука. Максимальная рабочая температура прозрачной силиконовой резины, полученной с использованием вышеописанной добавки, составляет 350°C, условная прочность при растяжении – более 3 МПа, относительное удлинение при разрыве: 210%. Материал применяется в качестве уплотнений, покрытий и т. п., для которых требуются термостойкость и прозрачность.

В публикации китайских авторов [88] рассмотрено влияние различных вулканизирующих систем на морфологию и свойства смесей фторкаучука и полисилоксана. Резины на основе смеси указанных каучуков, вулканизованные комбинацией дикумилпероксида и триаллилизоцианурата, превосходят по вулканизационным и механическим свойствам, межфазному взаимодействию, сопротивлению тепловому старению, термо-, масло- и морозостойкости резины, вулканизованные комбинацией бисфенола АF, бензилтрифенилхлорфосфина и дикумилпероксида или комбинацией N,N'-дициано-1,6-гексаметилендиамина и дикумилпероксида.

Проведенный анализ показал, что в России проводится большой объем работ по созданию различных фторсилоксановых каучуков, на основе которых разрабатываются резиновые смеси. Поскольку фторсилоксановые каучуки обладают высокой топливо-, морозо- и термостойкостью, они чаще всего используются в резинах для изделий автомобильной, авиационной и космической техники. Однако следует отметить, что фторсилоксановые каучуки достаточно дорогостоящие, поэтому применять их в изделиях массового ассортимента и народного хозяйства нецелесообразно. Как показал анализ, основные изделия из разработанных российскими учеными каучуков – уплотнительные кольца, манжеты, диафрагмы, рукава и т. д.

Авторами выявлены следующие направления разработок в области фторсилоксановых каучуков и резин на их основе:

– в России – повышение механических характеристик, маслостойкости, увеличение срока эксплуатации достигается путем использования новых каучуков;

– за рубежом – используется более широкий спектр технических приемов – модификация каучука; совершенствование рецептуры путем введения новых модификаторов и наполнителей; совмещение различных каучуков и введение олигомеров; создание многослойных изделий.

Материалы, получаемые по вышеперечисленным технологиям, не обладают полным комплексом необходимых свойств: высокой морозостойкостью, масло-, бензостойкостью, термостойкостью в широких интервалах температур при сохранении высокой прочности материала. По ре-

зультатам проведенных работ авторами предлагается перспективная технология изготовления эластомерных материалов на основе фторсилоксановых каучуков, которая предполагает получение резин с комплексом свойств, необходимых в авиационной промышленности, а именно – сочетание термомаслостойкости, морозостойкости и высокой прочности.

Исследования в области силоксановых каучуков за рубежом направлены как на повышение верхнего предела работоспособности силоксановых каучуков и резин на их основе, так и на придание композициям негорючести и маслостойкости. В России исследования направлены в основном на создание работоспособных при высоких температурах силоксановых каучуков и резин на их основе.

В результате проведенного анализа выявлены следующие тенденции развития.

*В области фторсилоксановых каучуков и резин на их основе*

- повышение масло-, бензостойкости, коррозионной стойкости достигается путем:

- химической модификации каучука в процессе синтеза;

- использования новых ингредиентов в рецептуре композиции;

- улучшение физико-механических характеристик резин достигается путем:

- использования новых типов наполнителей в рецептуре композиции;

- химической модификации полимера (каучука) в процессе синтеза;

- повышение термостойкости достигается путем:

- использования новых типов наполнителей в рецептуре композиции [21, 34, 44];

- химической модификации каучука в процессе синтеза [50];

- уменьшения времени вулканизации, модификации рецептуры композиции [27];

- химической модификации каучука в процессе синтеза [49].

*В области силоксановых каучуков и резин на их основе*

- повышение термостойкости достигается путем:

- химической модификации каучука в процессе синтеза [54–57, 83];

- совершенствования рецептуры резиновых смесей [58, 59, 61, 64, 83];

- снижение горючести достигается благодаря использованию антипиренов в рецептуре композиции [75, 76, 80];

- повышение маслостойкости достигается путем совершенствования рецептуры резиновых смесей [77–79].

По техническому уровню определены следующие показатели.

*По фторсилоксановым каучукам и резинам:*

– наивысшей условной прочностью при растяжении (8 МПа) обладает уплотнительный материал на основе фторсилоксанового каучука, модифицированного ректоритом [42];

– наивысшим относительным удлинением при разрыве (300%) обладает также уплотнительный материал на основе фторсилоксанового каучука, модифицированного ректоритом [42];

– наиболее широким температурным диапазоном эксплуатации (от -55 до +200°C) обладает смесь резиновая типа 51-1434 на основе фторсилоксанового каучука [50];

*По силоксановым каучукам и резинам:*

– наивысшей условной прочностью при растяжении (7,7 МПа) обладает термоотверждаемая

композиция на основе силоксанового каучука [78];

– наивысшим относительным удлинением при разрыве (380%) обладает термостойкая полиорганосилоксановая композиция [77];

– наиболее широким температурным диапазоном эксплуатации (от -55 до +450°C кратковременно) обладает смесь резиновая типа 5ф-13 [55], однако грибостойкость данной резиновой смеси составляет 4 балла.

Предлагаемые авторами статьи подходы по созданию новых рецептур резин на основе фторсилоксановых и силоксановых резин для авиационной техники соответствуют мировым тенденциям развития в области специальных эластомеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: Техинформ. 2012. 1385 с.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 309–314.
4. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 04 (viam-works.ru).
5. Ерасов В.С., Котова Е.А. Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 30–36.
6. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
7. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 53–55.
8. Авиационные правила. Гл. 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории. 3-е изд. ОАО Авиаиздат. 2009. 274 с.
9. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).
10. Земский Д.Н., Чиркова Ю.Н. Новые ингредиенты резиновых смесей //Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №12. С. 143–145.
11. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
12. Органополисилоксан. Способ его получения и композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 5338380 Япония; опубл. 13.11.2013.
13. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и формованное изделие из нее: 2013194113 Япония; опубл. 30.09.2013.
14. Топливостойкая композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3497381 Япония; опубл. 16.02.2004.
15. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 058947 Япония; опубл. 03.02.1993.
16. Резина на основе фторсилоксанового каучука: пат. 2831050 Япония; опубл. 25.09.1998.
17. Технология изготовления фторсилоксановых сополимеров: пат. 63152634 Япония; опубл. 25.06.1988.
18. Фторсодержащая резиновая смесь: пат. 6503986; опубл. 07.01.2003.
19. Резиновая часть прокладки: пат. 2004269757 Япония; опубл. 30.09.2004.
20. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3386831 Япония; опубл. 17.03.2003.
21. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и продукт вулканизации этой композиции: пат. 5240150 Япония; опубл. 17.07.2013.
22. Ito Masaei, Noguchi Toru, Ueki Hiroyuki et al. Adhesion and Reinforcement of CNT-fluoroelastomers Composite for Oilfield Application //J. Adhes. Soc. Jap. 2011. V. 47. №4. P. 146–153.
23. Плазмостойкая эластомерная композиция для плазменной обработки аппарата: пат. 2001348462 Япония; опубл. 18.12.2001.
24. Жидкая добавка вулканизированной фторсилоксановой резины и пресованных изделий из нее: пат. 2013047290 Япония; опубл. 07.03.2013.
25. Вулканизированная фторсилоксановая полимерная композиция: пат. 2669948 Япония; опубл. 29.10.1997.
26. Термически уменьшаемая композиция на основе фторкаучука: пат. 2634007 Япония; опубл. 23.07.1997.

27. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3705345 Япония; опубл. 12.10.2005.
28. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 3611018 Япония; опубл. 19.01.2005.
29. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. H07216233 Япония; опубл. 20.10.1998.
30. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и формованная резина: пат. 4821959 Япония; опубл. 16.09.2011.
31. Метод совмещения фторсилоксанового и диметилсилоксанового каучуков по схеме «ламинат»: пат. 5024570 Япония; опубл. 12.09.2012.
32. Композиция на основе фторсилоксанового каучука и композиция типа «ламинат», содержащая фторсилоксановый и диметилсилоксановый каучук: пат. 5083564 Япония; опубл. 28.11.2012.
33. Композиция на основе силикоксанового каучука и композиция типа «ламинат» на основе силикоксанового и фторсилоксанового каучуков: пат. 2013103963 Япония; опубл. 30.05.2013.
34. Термостабильная композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 5340866 США; опубл. 23.08.1994.
35. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 0569125 США; опубл. 07.01.1999.
36. Силоксановый вулканизат, содержащий фторуглерод: заявка US 20090286935 США; опубл. 19.11.2009.
37. Силоксановые эластомеры для высокотемпературного использования: заявка 2010179266 США; опубл. 15.07.2010.
38. Силоксановые и фторсилоксановые вулканизованные наполненные эластомерные композиции: пат. 2284214 Англия; опубл. 31.05.1995.
39. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 0520777 США; опубл. 30.12.1992.
40. Вулканизуемая силиконовая композиция: пат. 5223555 США; опубл. 29.06.1993.
41. Технология смешения каучуков: пат. 5610213 США; опубл. 29.09.1999.
42. Высокопрочный фторсилоксановый каучук: пат. 5171773 США; опубл. 15.12.1992.
43. Уплотнительная резина, модифицированная органическим ректоритом, и метод ее изготовления: пат. 102229748 Китай; опубл. 02.11.2011.
44. Уплотнительный маслостойкий материал для автомобильных двигателей и способ его получения: пат. 103044926 Китай; опубл. 14.04.2013.
45. Способ получения смеси фторсилоксановый/силоксановый каучук для высоковольтных проводов системы зажигания в автомобиле: пат. 103436037 Китай; опубл. 12.06.2013.
46. Гибридная пленка, содержащая фторсилоксановый/силоксановый каучук: пат. 102061095 Китай; опубл. 18.05.2011.
47. Фторсилоксановые резиновые уплотнительные материалы и способ получения из них протонобменной мембранной батареи: пат. 103131193 Китай; опубл. 05.06.2013.
48. Yanhui Zhu, Zhimin Dang. Electrical properties of high thermal conductivity inorganic fillers/silicone rubber composite //Acta mater. comp. sin. 2011. V. 28. №6. P. 33–38.
49. Метил(гексафторалкил)дихлорсиланы для получения термо- и маслостойких фторсодержащих силоксановых полимеров: пат. 2101286 Рос. Федерация; опубл. 10.01.1998.
50. Полиметил(гексафторалкил)силоксаны для термо- и маслостойких материалов: пат. 2078097 Рос. Федерация; опубл. 27.04.1997.
51. Способ получения фторорганосилоксановых сополимеров: пат. 2455319 Рос. Федерация; опубл. 10.07.2012.
52. Композиция на основе фторсилоксанового каучука: пат. 2271375 Рос. Федерация; опубл. 10.03.2006.
53. Нудельман З.Н. К вопросу о морозостойких фторэластомерах //Каучук и резина. 2003. №1. С. 8–10.
54. Способ получения термо- и морозостойких силикоксановых каучуков: пат. 2441039 Рос. Федерация; опубл. 27.01.2012.
55. Полиметил(фенэтил)силоксаны для термостойких материалов: пат. 2462484 Рос. Федерация; опубл. 27.09.2012.
56. Способ получения полифенилсесквиоксанополидиорганосилоксановых блоксополимеров: пат. 2135529 Рос. Федерация; опубл. 27.08.1999.
57. Полиметилалкил(метил(фенэтил)силоксаны для термо-, морозостойких материалов: пат. 2458942 Рос. Федерация; опубл. 20.08.2012.
58. Огнестойкая резиновая смесь: пат. 2472821 Рос. Федерация; опубл. 20.01.2013.
59. Резиновая смесь: пат. 94036289 Украина; опубл. 20.07.1996.
60. Термостойкая электроизоляционная композиция на основе полидиметилвинилсилоксанового каучука: пат. 2445329 Рос. Федерация; опубл. 20.03.2010.
61. Полимерная композиция: пат. 2005751 Рос. Федерация; опубл. 15.01.1994.
62. Термокомпрессионная листовая силикоксановая резина термостойкая и теплопроводная: пат. 4086222 Япония; 19.09.2003.
63. Композиция термостойкой силикоксановой резины и силикоксановый каучук, используемый в ней: пат. 4567232 Япония; опубл. 23.10.2002.
64. Компонент, повышающий термостойкость силикоксанового каучука и термостойких композиций на его основе: пат. 2002179917 Япония; опубл. 26.06.2002.
65. Термостойкая тонкодисперсная двуокись кремния и ее применение: заявка 2002161168 Япония; опубл. 04.06.2002.
66. Термостойкая композиция на основе силикоксанового каучука и формованный продукт из нее: заявка 2001348481 Япония; опубл. 18.12.2001.
67. Термостойкая композиция на основе силикоксанового каучука: пат. 2874622 Япония; опубл. 24.03.1999.
68. Термостойкая, теплопроводная листовая силикоксановая резина: пат. 3041213 Япония; опубл. 09.09.1997.

69. Термостойкая, теплопроводная листовая силиконовая резина и изделие из нее: заявка 2001018330 Япония; опубл. 23.01.2001.
70. Термостойкая, теплопроводная листовая силиконовая резина: заявка 2007169332 Япония; опубл. 05.07.2007.
71. Малотоксичная резина на основе силоксанового каучука, термостойкий изоляционный материал: заявка 2008260876 Япония; опубл. 30.10.2008.
72. Силиконовая композиция на основе силоксанового каучука для электрических проводов и кабелей: заявка 2003128918 Япония; опубл. 08.05.2003.
73. Термостойкая композиция на основе силоксанового каучука и формованное изделие, полученное отверждением данного состава: заявка 2002220532 Япония; опубл. 09.08.2002.
74. Теплопроводящие композитные листы на основе силиконового каучука для тепло- и электроизоляции: пат. 4572056 Япония; опубл. 27.10.2010.
75. Термостойкая композиция на основе силоксанового каучука: пат. 2006182902 Япония; опубл. 13.07.2006.
76. Прозрачная негорючая композиция на основе силоксанового каучука: пат. 2838208 Япония; опубл. 03.10.1989.
77. Маслостойкая композиция на основе жидкого полисилоксана: пат. 5989719 США; опубл. 23.11.1999.
78. Термоотверждаемая композиция на основе силиконового каучука с улучшенной стойкостью к моторным маслам и охлаждающим жидкостям: пат. 6417263 США; опубл. 09.07.2002.
79. Композиция на основе силоксанового эластомера: пат. 0572148 США; опубл. 01.12.1993.
80. Огнестойкий изолирующий силиконовый каучук и композиция для покрытия проводов и кабелей: пат. 6239378 США; опубл. 29.05.2001.
81. Огнестойкая герметизирующая композиция: пат. 6271299 США; опубл. 07.08.2001.
82. Термостойкая силиконовая композиция и метод ее изготовления: пат. 102061093 Китай; опубл. 18.05.2011.
83. Силоксановый каучук для термостойких изделий и способ его получения: пат. 103333499 Китай; опубл. 02.10.2013.
84. Рецепт сырой смеси огнестойкой экологичной резины: пат. 102532914 Китай; опубл. 04.07.2012.
85. Термостойкая изоляционная композиция на основе силоксанового каучука: пат. 102952404 Китай; опубл. 06.03.2013.
86. Добавка, повышающая термостойкость силиконового каучука, термостойкий прозрачный силиконовый каучук и способ получения добавки и каучука: пат. 103275491 Китай; опубл. 04.09.2013.
87. Термостойкая и огнестойкая композиция на основе силоксанового каучука, вулканизуемая при комнатной температуре: пат. 103289414 Китай; опубл. 11.09.2013.
88. Guo Jianhua, Zeng Xingrong, Luo Quankun. Influence of different vulcanization systems on morphology and property of mixes of fluoroelastomer and polysiloxane // Polymer Materials Science and Engineering. 2011. V. 27. №11. P. 92–96.

УДК 667.64:678.7

Н.И. Нефедов<sup>1</sup>, Э.К. Кондрашов<sup>1</sup>, Л.В. Семенова<sup>1</sup>, Т.А. Лебедева<sup>1</sup>

## ЭРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для защиты полимерных композиционных материалов (ПКМ) от эрозионного износа в настоящее время широко применяются покрытия на основе фторкаучуков и хлорсульфированного полиэтилена, для которых характерна нелинейная зависимость износа от толщины. Показано, что эрозионная стойкость покрытий на основе фторкаучуков может быть повышена путем нанесения в качестве внешнего слоя покрытия с большей твердостью. В ряде случаев достаточной эрозионной стойкостью обладают эпоксидные покрытия на основе эмалей ЭП-586 и ЭП-5236. Снижение электризуемости эрозионностойких систем покрытий достигается применением токопроводящей эпоксидной грунтовки ЭП-0181.

**Ключевые слова:** лакокрасочные материалы, эрозионностойкие покрытия, эрозионный износ, полимерные композиционные материалы.

Currently in order to protect polymer composite material (PCM) against an erosive wear the coatings based on fluoroelastomers and chlorosulfonated polyethylene are widely used, which are characterized by a nonlinear dependence of a wear degree on a thickness. It is shown hereby that the erosion resistance of the coatings based on fluoroelastomers can be improved by applying a harder external coating. In many cases, the epoxy coatings based on EP-586 and EP-5236 enamel has a sufficient erosion resistance. Reducing of the static characteristics of the erosion-resistant coating systems is achieved by using a conductive epoxy primer EP-0181.

**Keywords:** paintwork materials, erosion resistant coatings, erosive wear, polymeric composite materials.

<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

### Введение

В настоящее время в изделиях авиационной техники все больше стали применяться детали из ПКМ: стекло-, угле-, органопластиков и гибридных материалов, в том числе и детали, выходящие на внешний контур изделия. Часто из ПКМ изготовляют агрегаты, подвергающиеся в процессе эксплуатации интенсивному эрозионному износу: носовые обтекатели, обтекатели антенн, выступающие за теоретический контур, лобовые кромки. В меньшей степени подвергаются эрозионному износу отклоняемые рули. Одним из средств защиты от эрозионного износа является применение эрозионностойких покрытий, в том числе и лакокрасочных покрытий (ЛКП) [1–7].

### Материалы и методы

Для защиты ПКМ в настоящее время наибольшее применение получили ЛКП на основе фторкаучуков (эмали КЧ-5185, КЧ-5230) и хлорсульфированного полиэтилена (эмаль ХП-5184). Характерной особенностью материалов на основе эластомеров является зависимость интенсивности эрозионного износа от толщины покрытия [8–11]. Поэтому эрозионностойкие эмали на основе эластомеров должны наноситься толщиной не менее 150 мкм, что подтверждается зависимостью эрозионной стойкости покрытия на основе эмали КЧ-5185 от его толщины (рис. 1). Исследование

эрозионной стойкости проводили с использованием установки «Гайфун», имеющей следующие параметры:

Интенсивность подачи абразива на образец, г/с . . . . . 0,37  
Скорость абразива, м/с . . . . . 60  
Размер частиц абразива, мм . . . . . 0,5–0,8  
Площадь образца, подвергающаяся эрозии, мм . . . 10×33.

### Результаты

Указанные ЛКП используют в системах покрытий, которые состоят из нескольких слоев различного назначения. Так, эмаль КЧ-5185, как правило, применяют в системе, состоящей из выравнивающего шпатлевочного слоя, адгезионного грунта, влагозащитного слоя и самой эмали КЧ-5185 как эрозионностойкого слоя. Общая толщина такого покрытия без учета шпатлевки 200–250 мкм. Применение систем таких покрытий на деталях радиотехнического назначения требует учета влияния толщины покрытия на радиотехнические характеристики деталей при их расчете.

При нанесении влагозащитного слоя не на адгезионный грунт, а на слой эмали КЧ-5185 эрозионная стойкость системы покрытия возрастает на 30–50%.

К эрозионностойким покрытиям относятся также покрытия на основе эмалей ЭП-586 и ЭП-5236. Эти эмали на основе жестких эпоксидных связующих по сравнению с эластомерными

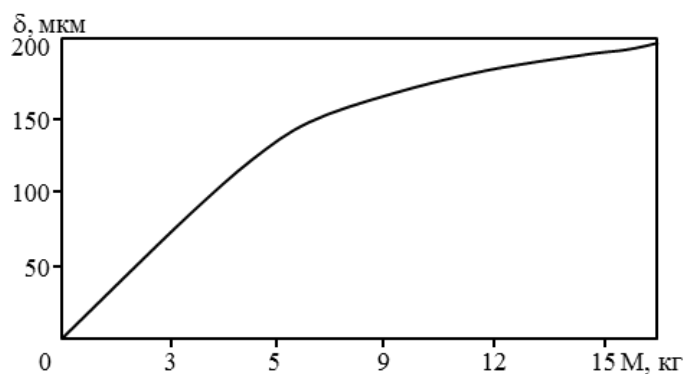


Рис. 1. Зависимость эрозионной стойкости покрытия на основе эмали КЧ-5185 от его толщины  $\delta$  ( $M$  – масса абразива, израсходованного для разрушения покрытия до подложки)

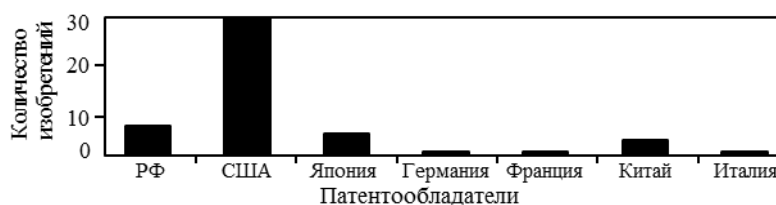


Рис. 2. Количество запатентованных изобретений (в охранных документах) на эрозионностойкие радиопрозрачные композиции в ведущих странах мира

**Эрозионная стойкость покрытий**

Эрозионная стойкость, кг абразива, лакокрасочного покрытия				
ХП-5184	КЧ-5185, КЧ-5230	ЭП-586, ЭП-5236	ВЭ-62	Полиимидное
10	15	8	4–5	10

покрытиями имеют линейную зависимость эрозионной стойкости от толщины и высокую эрозионную стойкость при толщинах 100–120 мкм. Эмаль ЭП-586 (серая) может быть использована для окраски деталей радиотехнического назначения. Диэлектрическая проницаемость пленки эмали ( $\epsilon$ ) не более 4,5 отн. ед. Эмаль ЭП-5236 рекомендована в системе с эрозионностойкой шпатлевкой ЭП-0065 для окраски лопастей винтовентиляторов [12–15].

При окраске деталей конструкционного назначения, для снятия электростатического заряда в системе на основе эмалей КЧ-5185 и ХП-5184 может быть введена электропроводящая грунтовка ЭП-0181. При этом конструкционно должен быть решен вопрос об обеспечении электрического контакта грунтовки с металлическими частями изделия.

Особенностью систем покрытий с эмалью ХП-5184 является применение грунтовки ХП-0206 и шпатлевок (ХП-0064, ЭП-0065), которые, помимо основного своего назначения как выравнивающего слоя, обладают эрозионной стойкостью, поэтому наносятся сплошным слоем на всю поверхность детали [16–19].

Проведены патентные исследования в области эрозионностойких радиопрозрачных композиций. Ретроспектива поиска по ведущим странам мира составила 20 лет. В результате тематического поиска изучено более 1000 охранных документов на изобретения, относящиеся к исследуемому объекту. Поиск показал, что разработками в исследуемой области занимаются во многих странах мира – США, РФ, Германии, Италии, Швейцарии, Бразилии, Канаде, Японии, Китае, Иране и Польше. После предварительного анализа отобрано 46 охранных документов, которые распределились по странам выдачи следующим образом: американским заявителям выдано 29 охранных документов, российским 6, японским 5, китайским 3, французским, немецким и итальянским – по 1 охранному документу (рис. 2).

**Обсуждение и заключения**

Анализ научно-технической литературы и охранных документов позволил выявить составы и комплекс технических характеристик эрозионностойких радиопрозрачных композиций для защиты от эрозионного износа деталей из ПКМ. Установлено, что в качестве полимерного пленкообразователя для получения эрозионностойких



покрытий могут применяться эпоксидные, полиимидные, полиуретановые олигомеры. Широкое распространение как в нашей стране, так и за рубежом нашли эрозионностойкие покрытия на основе модифицированных эпоксидных олигомеров. Обладая рядом ценных свойств, они имеют существенный недостаток – невысокую атмосферостойкость.

Повышение атмосферостойкости эрозионностойких покрытий достигнуто за счет разработки

полиуретановых (эмаль ВЭ-62) и фторсополимерных эмалей КЧ-5185 и КЧ-5230 с термостойкостью 250°C. Еще более высокая термостойкость (до 300°C) может быть достигнута у полиимидных эмалей. Сравнительная эрозионная стойкость покрытий представлена в таблице.

Авторы выражают благодарность В.А. Кузнецовой, Э.Я. Бейдеру и др. за обсуждение результатов данной статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Бейдер Э.Я. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия. М.: Химия. 1989. 136 с.
2. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение. 1978. С. 214–220.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
5. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
6. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 152–158.
7. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 319–329.
8. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В. и др. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
9. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
10. Кузнецова В.А., Владимирский В.Н., Кондрашов Э.К. Прогнозирование эрозионной стойкости лакокрасочных покрытий с учетом динамических параметров //Авиационные материалы и технологии. 2003. №2. С. 50–53.
11. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Владимирский В.Н., Кузнецов Г.В. Дисперсно-армированные эрозионностойкие покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2003. №2. С. 53–56.
12. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожогова А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
13. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецов Г.В. О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий //Материаловедение. 2012. №12. С. 12–14.
14. Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
15. Кузнецова В.А., Владимирский В.Н., Кондрашов Э.К. Атмосферостойкая эрозионностойкая эмаль ВЭ-62 для защиты лопастей винтовентиляторных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2003. №2. С. 58–60.
16. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Нанесение лакокрасочных покрытий методом «сырой по сырому» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 39–42.
17. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 05 (viam-works.ru).
18. Beider E.Ya., Donskoi A.A., Zhelezina G.F. et al. An experience of using fluoropolymer materials in aviation engineering //Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. 79. №3. P. 548–564.
19. Кузнецова В.А., Деев И.С., Кондрашов Э.К., Кузнецов Г.В. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия //Все материалы. Энциклопедический справочник. №11. 2012. С. 38–41.

УДК 629.7.023.222

Н.Е. Малова<sup>1</sup>, Э.К. Кондрашов<sup>1</sup>, Н.П. Веренинова<sup>1</sup>, А.А. Козлова<sup>1</sup>**ТЕРМОСТОЙКАЯ АТМОСФЕРОСТОЙКАЯ ФТОРПОЛИУРЕТАНОВАЯ ЭМАЛЬ**

*Приведены основные свойства атмосферостойкой фторполиуретановой эмали с термостойкостью 200°C. Представлены результаты аналитических исследований в этой области за рубежом.*

**Ключевые слова:** лакокрасочные материалы, камуфлирующая эмаль, спектральные коэффициенты отражения (СКО), атмосферостойкость, термостойкость.

*Basic properties of atmosphere resistant fluoride polyurethane enamel with heat resistance of 200°C are hereby provided. The results of analytical investigations in this field abroad are presented.*

**Keywords:** paintwork materials, camouflage enamel, spectral reflectance (SRF), atmosphere resistance, heat resistance.

<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

**Введение**

В России для окраски военной техники применяется целый ряд эмалевых покрытий: акриловые (АК-5178М, АК-5178Т), фторэпоксидные (ВЭ-46К), пентафталевые (ПФ-115М), нитроцеллюлозные (НЦ-1200М), алкидномеламиновые (МЛ-12М), перхлорвиниловые (ХВ-518М), которые имеют показатели атмосферостойкости не более 3–5 лет, а термостойкости – не более 120°C.

За рубежом для аналогичных целей и того же диапазона длин волн в последние годы запатентованы покрытия нового типа [1–4], но практическое применение в России нашли полиуретановые эмали марок НФА-132 и НФА-133 производства фирмы Akzo Nobel (Голландия), атмосферостойкость которых составляет 7–9 лет, а термостойкость: 120°C.

В соответствии со стратегическими направлениями развития материалов [5–7] атмосферостойкость лакокрасочных покрытий должна быть доведена до 20 лет.

**Материалы и методы**

Известно, что высокой стойкостью к термоокислительной и фотоокислительной деструкции [8] обладают растворимые сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом и находят применение в рецептурах функциональных лакокрасочных материалов [9–13] наряду с другими галогенсодержащими полимерами [14–16].

В ВИАМ разработана опытно-промышленная технология изготовления фторполиуретановой эмали семи цветов на основе смесовых связующих. В качестве пигментной части используются специально разработанные смесовые неорганические пигменты с заданными оптическими характеристиками [17]. Термостойкость такой эмали 200°C, аналогов данной эмали нет.

Спектральные отражательные характеристики (СКО – спектральный коэффициент отражения) разработанной эмали определяли с помощью спектрофотометра.

Блеск определяли на фотоэлектрическом блескомере БФ5-45/0/45.

Декоративные свойства (изменение цвета  $\Delta E$ ) определяли на спектроколориметре «Спектротон-1».

Устойчивость к воздействию УФ-излучения и атмосферостойкость определяли с помощью аппарата искусственной погоды «Атлас».

Термостойкость при температуре 200°C определяли в сушильном шкафу СНОЛ-58/350, твердость к царапанию после испытаний к агрессивным средам – по твердомеру Клемана (ISO 1518), коррозионную стойкость покрытий – в камере солевого тумана (КСТ-35) по ГОСТ 9.308–85.

Атмосферостойкость исследовали в различных климатических зонах в условиях умеренного теплого климата (ГЦКИ, г. Геленджик) и промышленной зоны умеренного климата (МЦКИ, г. Москва).

Микробиологические исследования грибоустойчивости проводили в соответствии с ГОСТ 9.049–91.

**Результаты**

Исследованы стойкость данной эмали к воздействию УФ-излучения [17] и атмосферостойкость в аппарате искусственной погоды «Атлас» в течение 1000 ч и установлена не только высокая стабильность ее оптических свойств по сравнению с импортными эмалями Aerodur фирмы AkzoNobel, но и совпадение с заданными значениями СКО (минимальными и максимальными), что отсутствует у импортных эмалей.

Исследования термостойкости эмали при температуре 200°C в течение 100 ч показали, что

## Сравнительные свойства эмалей

Свойства эмалей	Значения свойств покрытий на основе		
	термостойкой фторполиуретановой эмали	штатной эмали АК-5178М	эмали Aerodur (HFA-132)
Атмосферостойкость, годы	Не менее 20	3–5	7–9
Температура эксплуатации, °С	200	100	120
Стойкость к действию агрессивных сред (топлив, масел, рабочих жидкостей) – твердость по ИСО 1518, г	1300	Не стойка	1200
Стойкость к УФ-излучению без изменения СКО систем ЛКП в диапазоне длин волн 0,4–1,1 мкм, ч	1000	–	400
Твердость по М-3, усл. ед.	0,52–0,58	0,35	–
Грибостойкость, балл	0–2	3–4	3
Блеск по блескомеру БФ5-45/0/45, ед. блеска	0,8–1,3	10	3

блеск эмалевых покрытий в исходном состоянии и после испытаний на тепловой ресурс не изменился по сравнению с исходным, физико-механические свойства (прочность при ударе, адгезия) также остались на исходном уровне.

Испытания на термоциклирование по циклу ЛИ-14 (ММ 1.05-15-133–2002) в течение 10 циклов при температуре  $-60\pm 200^{\circ}\text{C}$  показали, что оптические и декоративные свойства (блеск и цветовое различие  $\Delta E$ ) практически не изменились. Физико-механические свойства после испытаний остались на исходном уровне – прочность пленки при ударе 5/50 Дж/см; прочность пленки при изгибе 1 мм; адгезия (исходная и после выдержки в дистиллированной воде в течение 10 сут) соответствует 1 баллу.

Покрытие эмали обеспечивает стойкость ее к агрессивным средам: пресной и морской воде, топливу ТС-1, гидравлической жидкости 7-50С-3, маслу синтетическому ИПМ-10, маслу авиационному Б-3В. Это подтверждено испытаниями на твердость к царапанию (по твердомеру Клемана, ИСО 1518), которая составила в исходном состоянии и после испытаний соответственно по 1300 г, при этом внешний вид и цвет покрытия эмали после испытаний не изменились.

Термостойкая фторполиуретановая эмаль семи цветов является грибостойкой: для эмалей серо-зеленого и серо-коричневого цветов – балл 1–2, для эмалей остальных цветов – балл 0. Это подтверждено микробиологическими исследованиями грибостойкости в соответствии с ГОСТ 9.049–91 в течение 3 мес.

Испытания разработанного покрытия в различных климатических зонах (г. Геленджик, г. Москва) в течение 1,5 лет показали [18], что изменений оптических (СКО) и декоративных свойств (цветовое различие  $\Delta E$ ), а также адгезии к алюминиевым сплавам (ГОСТ 15140–78) не наблюдается.

Ускоренные коррозионные испытания эмали в камере солевого тумана (КСТ) в течение 150 сут показали высокую стойкость покрытия: внешний вид ЛКП остался без изменений (коррозионные поражения отсутствуют).

Основные характеристики эмали в сравнении с аналогами приведены в таблице.

## Обсуждение и заключения

В ходе анализа научно-технической и патентной документации выявлены следующие тенденции развития объекта техники:

- расширение диапазона длин волн, в котором покрытие способно поглощать электромагнитные волны, за счет уменьшения размера частиц наполнителя и расширения их распределения по размерам, а также благодаря многослойности и трехмерности покрытия;

- повышение прочности и атмосферостойкости эмалей путем оптимального подбора полимерных добавок, вводимых в связующее, а также за счет введения в связующее нанотрубок.

По техническому уровню выявлены следующие показатели:

- все камуфлирующие покрытия обладают поглощением в основном в инфракрасном и видимом диапазонах. Покрытие по патенту 8220379 показало самый широкий диапазон поглощения (заявителем которого является фирма Reed F. Cury, США), охватывающий ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области;

- чаще всего в качестве связующего для камуфлирующих составов выбирают полиуретаны и фторкаучуки;

- в основном все известные камуфлирующие эмали могут использоваться в условиях воздействия температуры до  $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ;

- наилучшую атмосферостойкость показывают камуфлирующие эмали известной нидерландской фирмы AkzoNobel;

– в зависимости от цели маскировки рассматривается возможность быстрого удаления краски – запатентованная компанией Potter Paint Company атмосферостойкая краска (патент 5041488, США) выдерживает различные погодные условия, включая арктические, и смывается раствором аммиака.

Новая атмосферостойкая термостойкая эмаль рекомендуется к применению в системах ЛКП для окраски авиационной и ракетной техники, наземных объектов инженерных войск, требующих

маскировки, и для автотранспортной техники военного назначения, а также для антикоррозионной защиты алюминиевых сплавов и защиты полимерных композиционных материалов от атмосферного воздействия. Применение ЛКП на основе данной эмали позволит снизить оптическую контрастность в видимой и ИК областях и повысить срок эксплуатации объектов при температуре от -60 до +200°C во всеклиматических условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Краска с низким излучением: пат. 8187503 США; опубл. 29.05.2012.
2. Камуфляжное покрытие: пат. 20140004279 США; опубл. 02.01.2014.
3. Камуфляж в ближнем ультрафиолетовом спектре: WO 2011094381 США; опубл. 04.08.2011.
4. Пустынный камуфляж: WO 2009052609 Канада; опубл. 30.04.2009.
5. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
6. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
7. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
8. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А., Семенова Л.В. Основные направления повышения эксплуатационных свойств, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
9. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №3. С. 30–44.
10. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецова В.А. и др. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
11. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Антикоррозионные, терморегулирующие, термостойкие и влагозащитные лакокрасочные покрытия МКС «Буран» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 137–141.
12. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
13. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–33.
14. Кондрашов Э.К., Семенова Л.В. Модифицированные бромэпоксидные лакокрасочные покрытия с высокими влагозащитными свойствами //Материаловедение. 2010. №5. С. 37–40.
15. Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
16. Кондрашов Э.К., Козлова А.А., Малова Н.Е. Исследование кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей алифатическими полиизоцианатами различных типов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 48–49.
17. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. 2-е изд. СПб.: Профессия. 2010. С. 68–95, 150–152.
18. Панин С.В., Курс М.Г. Применение лакокрасочных покрытий для ремонта строительных конструкций, эксплуатирующихся в жестких климатических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 68–71.

УДК 667.64

Л.В. Семенова<sup>1</sup>, Т.А. Новикова<sup>1</sup>, Н.И. Нефедов<sup>1</sup>**КЛИМАТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И СТАРЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ**

*Лакокрасочные покрытия (ЛКП) на внешней поверхности самолетов в процессе эксплуатации подвергаются воздействию различных факторов (погодные условия, условия эксплуатации самолетов, включающие действия знакопеременных температур, коррозионных сред, рабочих составов и т. д.), которые в конечном итоге определяют срок службы ЛКП, т. е. сохранение их защитных и декоративных свойств.*

*Представлены результаты изучения свойств ЛКП различных типов после натурной экспозиции на климатических станциях в условиях промышленной зоны умеренного климата (г. Москва) и умеренно теплого климата (г. Геленджик) с целью дальнейшего сопоставления с данными ускоренных испытаний для прогнозирования срока службы ЛКП.*

**Ключевые слова:** лакокрасочные материалы, климатическая стойкость, старение лакокрасочного покрытия, срок службы покрытия.

*Paintwork coatings (PWC) on the outer surface of aircraft in operation are exposed to various factors influence (weather conditions, conditions of aircraft operation including effect of alternating temperatures, corrosion environments, technical liquids, etc.) which at the end determine the final service life of PWC, i. e. a preservation of their protective and decorative properties.*

*The results of the different types of PWC properties investigation after a full-scale exposure at climatic stations under conditions of the industrial zones of temperate climate (Moscow), warm-temperate climate (Gelendzhik) aimed at further comparison with the data of accelerated tests for predication of the PLC life time are hereby presented.*

**Keywords:** paintwork materials, climatic resistance, aging of the paintwork coating, coating service life.

<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

**Введение**

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) на внешней поверхности самолетов в процессе эксплуатации подвергаются воздействию различных факторов: тепла, света, различных микроорганизмов, механических и химических воздействий, которые неизбежно приводят к их постепенному разрушению. Все изменения физических и химических свойств при эксплуатации объединяют общим термином – «старение». При старении происходят изменения структуры и химического состава покрытия. В процессе деструкции уменьшаются размеры макромолекул, выделяются низкомолекулярные продукты распада [1–5].

Деструкцию вызывают и усиливают как физические, так и химические факторы. Под действием физических факторов протекают следующие виды деструкции – термическая (под действием тепла), фотохимическая (под действием света), механическая (под действием различных механических нагрузок) [6, 7]. При воздействии химических факторов протекают окислительная (под действием кислорода воздуха), гидролитическая (под действием воды, кислот, щелочей) виды деструкции.

Старение покрытий происходит главным образом за счет окисления под влиянием кислорода воздуха, однако этот процесс усиливается при

воздействии света, тепла и воды. Именно поэтому старение покрытий в атмосферных условиях протекает во много раз интенсивнее, чем в помещении. Стойкость к окислению зависит от наличия в пленкообразователе легкоокисляющихся групп. При окислении протекают два конкурирующих процесса: с одной стороны, присоединение кислорода с образованием пероксидов и гидропероксидов, приводящее к увеличению массы пленки, с другой – удаление продуктов деструкции и соответственно уменьшение массы пленки. При этом первый процесс играет главную роль в начальный период пленкообразования и старения, второй – при эксплуатации [8–10].

На окислительную деструкцию пленкообразующего сильное влияние оказывают сиккативы, наполнители, модификаторы и пигменты. Сиккативы, уменьшая начальный период отверждения покрытия, могут ускорять процесс старения.

Некоторые пигменты также способны ускорять старение. При ультрафиолетовом облучении (УФ-лучи – это коротковолновая часть солнечного света) в результате поглощения квантов энергии происходят разрыв химических связей и деструкция молекул полимера.

При повышенных температурах происходит разрыв химических связей в молекулах полимеров, т. е. протекает термическая деструкция.

При старении из пленки постепенно удаляются остатки растворителя, не связанные с полимером, пластификаторы, низкомолекулярные продукты, повышающие эластичность пленки, и пленка, приобретая повышенную прочность, твердость и хрупкость, одновременно теряет эластичность.

В процессе старения в покрытии возрастают внутренние напряжения, обусловленные изменениями структуры полимера, усадочными явлениями и другими факторами.

В зависимости от соотношения сил адгезии, прочности пленки и внутренних напряжений разрушение может протекать по различным механизмам. Так, в случае плохой адгезии и больших внутренних напряжений может происходить отслаивание покрытия от подложки; если пленка имеет высокую прочность, может происходить полное отслоение покрытия без его растрескивания [11–14].

В том случае, когда величина внутренних напряжений больше прочности пленки, происходит ее растрескивание, а если величина напряжений больше и сил адгезии, то растрескавшееся покрытие отслаивается от подложки. При сохранении хорошей адгезии после растрескивания отслоения пленки от подложки может и не произойти.

Исследования систем ЛКП (натурные и ускоренные), проводимые в ВИАМ, позволяют наиболее точно оценить картину разрушения покрытий и их работоспособность в различных климатических условиях [15–17].

#### Материалы и методы

В ВИАМ разработаны научные и практические основы комплексной системы защиты от

коррозии авиационной техники, включающие более 150 технологий формирования защитных металлических, неметаллических неорганических, конверсионных и полимерных покрытий, а также их ремонта, что соответствует приоритетам «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [18].

Наиболее полное представление о старении ЛКП позволяют сделать длительные испытания на климатических станциях, поэтому проведена оценка декоративных, физико-механических и защитных свойств систем ЛКП (на основе эмалей УР-1161, Aerodur C21/100 UVR, ХВ-16, АС-1115, ЭП-140) после 5 лет испытаний на климатических станциях ФГУП «ВИАМ» в условиях промышленной зоны умеренного климата (г. Москва) и умеренно теплого климата (г. Геленджик) при экспозиции на открытой климатической площадке (рис. 1).

#### Результаты

После 5 лет испытаний в условиях умеренно теплого климата отмечены следующие изменения декоративных свойств: блеск у покрытия на основе эмали УР-1161 снизился с 94 до 38 усл. ед., на основе эмали Aerodur C21/100 UVR – с 94 до 42 усл. ед., на основе эмали АС-1115 – с 73 до 7,0 усл. ед., на основе эмали ХВ-16 – с 8 до 1,0 усл. ед., на основе эмали ЭП-140 – с 80 до 1,2 усл. ед. Меление отмечено на системах покрытий с эмалью ЭП-140 (25 отпечатков), АС-1115 (18 отпечатков) и ХВ-16 (10 отпечатков). Характер изменения блеска покрытий показан на рис. 2.

На всех образцах произошло загрязнение ЛКП, коррозия отсутствует. При исследовании физико-

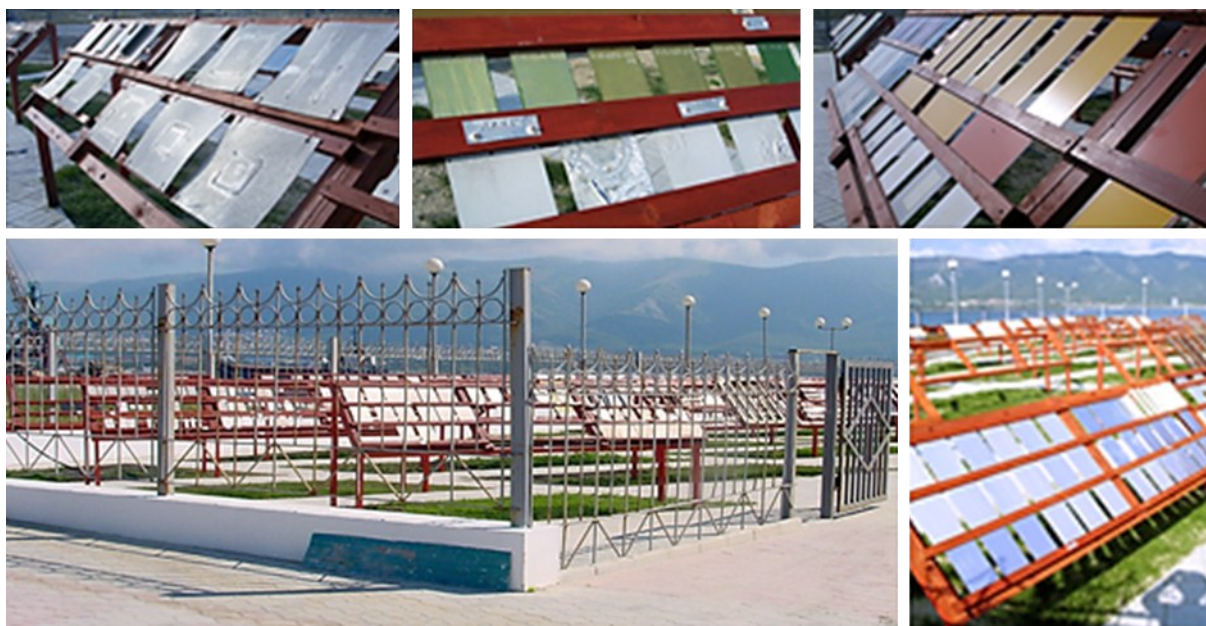


Рис. 1 Экспозиция образцов материалов и покрытий на открытой климатической площадке Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ)

механических и адгезионных свойств отмечено значительное изменение эластичности исследуемых покрытий – с 6,9–5,7 до 3,9–1,0 мм, прочности при ударе – с 5,0–3,0 Дж (50–30 см) до 5,0–0,8 Дж (50–8 см) в зависимости от состава покрытия, адгезия по ГОСТ 15140 сохраняется высокая – балл 1.

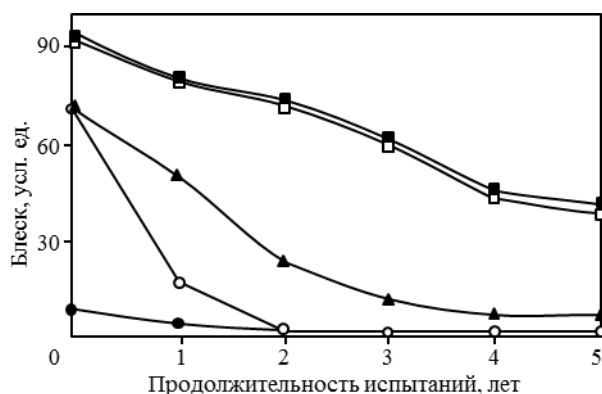


Рис. 2. Снижение блеска ЛКП после 5 лет экспозиции в ГЦКИ: УР-1161 (□); С21/100 UVR (■); АС-1115 (▲); ХВ-16 (●); ЭП-140 (○)

Определено изменение цвета покрытий – цветовое различие  $\Delta E$  составило: 3,4 – у эмали УР-1161, 3 – у эмали Аеродур С21/100 UVR, 4 – у эмали АС-1115, 6 – у эмали ХВ-16, 8 – у эмали ЭП-140.

После 5 лет испытаний в условиях промышленной зоны умеренного климата отмечены следующие изменения декоративных свойств: блеск у покрытия на основе эмали УР-1161 снизился с 94 до 81 усл. ед., на основе эмали Аеродур С21/100 UVR – с 94 до 79 усл. ед., на основе эмали АС-1115 – с 70 до 10 усл. ед., на основе эмали ХВ-16 – с 8 до 2 усл. ед., на основе эмали ЭП-140 – с 80 до 2 усл. ед. Меление на образцах отсутствует, кроме систем покрытия с эмалью ЭП-140 (20 отпечатков) и ХВ-16 (8 отпечатков). На всех образцах отмечено загрязнение ЛКП, коррозия отсутствует. Цветовое различие  $\Delta E$  составило: 3 – у эмали УР-1161, 2,5 – у эмали Аеродур С21/100 UVR, 3,5 – у эмали АС-1115, 4 – у эмали ХВ-16, 7 – у эмали ЭП-140.

При исследовании физико-механических свойств отмечено значительное изменение эластичности исследуемых покрытий – с 6,9–5,7 до

6,9–1,0 мм, прочности при ударе – с 5,0–3,0 Дж (50–30 см) до 5,0–1,5 Дж (50–15 см) в зависимости от состава покрытия, адгезия сохраняется высокая – балл 1.

### Обсуждение и заключения

По результатам проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

– наиболее существенное влияние на декоративные, физико-механические и защитные свойства систем ЛКП на основе эмалей УР-1161, Аеродур С21/100 UVR, ХВ-16, АС-1115, ЭП-140 оказывает воздействие эксплуатационных факторов (УФ-излучение, термическая, окислительная и гидролитическая деструкция) в условиях умеренно теплового климата (ГЦКИ) после 5 лет экспозиции;

– воздействие эксплуатационных факторов (как правило, окислительная и гидролитическая деструкция) в условиях промышленной зоны умеренного климата (г. Москва) на свойства систем ЛКП проявляется в меньшей степени, чем в условиях ГЦКИ;

– системы ЛКП на основе полиуретановых эмалей являются наиболее атмосферостойкими и достаточно длительное время сохраняют высокие декоративные свойства, акриловые и эпоксидные покрытия обладают высокими защитными и адгезионными свойствами, но уступают полиуретановым материалам по стабильности изменения цвета (цветовое различие  $\Delta E$ ) и блеска покрытия;

– для обеспечения длительных сроков эксплуатации ЛКП необходимо проводить контроль состояния покрытия, осуществлять уход за ЛКП в соответствии с документацией, уточнять сроки профилактических работ и ремонта покрытия [19].

Для оценки комплексного воздействия факторов внешней среды на материалы, покрытия и элементы конструкций самолетов и других сложных технических систем с целью прогнозирования их срока службы крайне необходимо создание в различных климатических зонах климатических станций и национальной сети центров климатических испытаний.

Авторы выражают благодарность Н.Д. Родной, Т.А. Савенковой и др. за обсуждение результатов и объективную критику при написании данной статьи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–423.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
5. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 319–329.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В. и др. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.

7. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
8. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения. Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
9. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
10. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Оносова Л.А. Исследование процессов отверждения фторполимерных композиций //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №11. С. 23–27.
11. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–27.
12. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
13. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецов Г.В. О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий //Материаловедение. 2012. №12. С. 12–14.
14. Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
15. Beider E.Ya., Donskoi A.A., Zhelezina G.F. et al. An experience of using fluoropolymer materials in aviation engineering //Russian Journal of General Chemistry. 2009. V. 79. №3. P. 548–564.
16. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 05 (viam-works.ru).
17. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Нанесение лакокрасочных покрытий методом «сырой по сырому» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 39–42.
18. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
19. Семенова Л.В., Родина Н.Д., Нефедов Н.И. Влияние шероховатости систем лакокрасочных покрытий на эксплуатационные свойства самолетов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 37–40.



УДК 678.4

А.М. Чайкун<sup>1</sup>, М.А. Венедиктова<sup>1</sup>, О.А. Елисейев<sup>1</sup>, И.С. Наумов<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СЕРИЙНЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ В СТАНДАРТИЗОВАННЫХ РАБОЧИХ ЖИДКОСТЯХ**

*Представлены результаты исследования изменения свойств серийных резин на основе различных каучуков в стандартизованных рабочих жидкостях. В настоящее время в связи с возрастанием интенсивности эксплуатации изделий авиационной техники к резинам предъявляются дополнительные требования по топливостойкости. Кроме того, расширяется ассортимент агрессивных рабочих жидкостей. Это требует проведения дополнительных испытаний резин в серийных рабочих средах. Использование для определения топливостойкости стандартных рабочих жидкостей (СЖР), представляющих собой смесь углеводородов различной химической природы постоянного состава, позволяет оценить в одинаковых условиях воздействия агрессивных сред как стойкость резин в них, так и влияние сред на резины. Такие испытания позволяют достигнуть достоверных результатов и спрогнозировать работоспособность резин при изменении внешних условий воздействия, таких как температура и продолжительность. Выявленные в работе закономерности позволяют с максимальной степенью точности прогнозировать свойства резин на основе каучуков различных типов при их эксплуатации в жидких агрессивных средах.*

**Ключевые слова:** резины, каучуки, рабочие жидкости, топливостойкость.

*Investigation of properties changing of serial rubber compounds on the base of different rubbers in standardized working fluids is hereby presented. Currently due to operational intensity increase of the aviation articles the additional requirements on fuel-resistance are claimed to the rubber compounds. Moreover, the variety of aggressive technical fluids is expanding. This requires additional testing of rubbers in serial working environments. Usage of standard working fluids (SWF), being the constant composition mixture of different chemical nature hydrocarbons, allows to evaluate both the rubber compounds resistance in them and the impact of the environments on the rubber compounds in the same aggressive conditions. Those tests will ensure reliable results and predictable rubbers workability in changing environment conditions, such as a temperature and duration. The regularities identified hereby allow to predict the properties of the rubber compounds based on different types of rubbers during their operation in aggressive liquids with the maximum degree of accuracy.*

**Keywords:** rubber, rubber compounds, working fluids, fuel resistance.

<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

**Введение**

Значительное ужесточение условий эксплуатации и повышение требований к изделиям авиационной техники выдвигают дополнительные требования к резиновым смесям, применяемым для их изготовления [1–9]. Повышение надежности работы техники часто решается путем улучшения качества контроля уплотнительных резиновых материалов, комплектующих изделия и контактирующих с ними масел, топлив и других агрессивных жидкостей [10–22]. Применяемые в авиационной технике рабочие среды не имеют постоянного химического состава. Сравнительные испытания резин в серийных жидких рабочих средах не всегда дают достоверные и сопоставимые результаты. Стандартные рабочие жидкости (СЖР), представляющие собой смесь углеводородов различного гомологического ряда в определенном и постоянном соотношении, позволяют оценить в оди-

наковых условиях воздействия агрессивных сред как стойкость резин в них, так и влияние сред на резины. Данные испытания позволяют достичь достоверных результатов и спрогнозировать работоспособность резин при изменении внешних условий воздействия – температуры и продолжительности. Такой подход представляется актуальным и соответствующим современным тенденциям.

В данной работе проведены сравнительные лабораторные исследования теплоагрессивостойкости резин в жидкости СЖР-3, а также в серийных маслах и жидкостях для гидросистем, применяемых в настоящее время в отрасли. Жидкость СЖР-3 выбрана как аналог по химическому составу и физическим характеристикам таким широко используемым в авиационной технике жидким агрессивным средам, как масло АМГ-10 и гидравлическая жидкость НГЖ-5У.

### Материалы и методы

Исследования проводили на резинах на основе каучуков различной химической природы – бутадиен-нитрильных СКН-18 и СКН-26, этиленпропиленовом СКЭП-60 и фторкаучуке СКФ-26.

В качестве стандартизированной рабочей жидкости выбрана жидкость СЖР-3, свойства которой приведены в табл. 1.

Изменение массы после воздействия жидких агрессивных сред определяли по ГОСТ 9.030–74. Сущность метода заключается в том, что недеформированные стандартные образцы резин в виде пластин подвергали воздействию жидких агрессивных сред при заданной температуре и времени выдержки. Затем определяли их стойкость по изменению величины одного или нескольких показателей, таких как исходная масса образца.

Относительную остаточную деформацию сжатия (ОДС) на воздухе определяли по ГОСТ 9.029–74. Образцы в виде цилиндров подвергали воздействию статической деформации сжатия, и по величине относительной остаточной деформации определяли способность резин сохранять эластические свойства в сжатом состоянии при заданных условиях.

Коэффициент старения по напряжению сжатия определяли по ГОСТ 9982. Образцы в виде цилиндров помещали в струбицы и выдерживали в рабочих средах при заданных температуре и продолжительности. Определяли силу сжатия до и после воздействия среды, а по соотношению между этими значениями – коэффициент старения.

Физико-механические показатели резин определяли по ГОСТ 270–75 на образцах в виде двухсторонних лопаток.

Теплоагрессивостойкость резин оценивали по «Методу комплексных испытаний уплотнительных резин в агрессивных средах». Сущность метода заключается в том, что образцы цилиндрической формы высотой и диаметром  $10 \pm 0,2$  мм подвергали сжатию в струбине на 20%. Затем образцы выдерживали в указанных выше средах при заданных температуре и продолжительности. Далее определяли их агрессивностойкость по изменению массы, объема, относительной остаточной деформации, напряжения и твердости. Выдержку в средах проводили в герметически закрытых контейнерах.

Долговечность резинотехнических изделий в большинстве случаев лимитирует надежность работы деталей и агрегатов, поэтому очень важен

правильный выбор резиновых материалов и условий их эксплуатации, а также качественное определение совместимости их с агрессивными рабочими жидкостями.

Стойкость резиновых материалов зависит от агрессивности рабочих сред (масел, жидкостей для гидросистем и т. д.), которая характеризуется соотношением углеводородов различных классов (прежде всего, содержанием ароматических углеводородов).

В настоящее время оценка стойкости резиновых материалов к воздействию агрессивных жидкостей, таких как горючесмазочные материалы (ГСМ), и контроль качества резин проводятся непосредственно в применяемых рабочих средах, и поэтому приходится использовать большой ассортимент ГСМ.

С другой стороны, качество масел также оценивается по совместимости с резинами и оценка проводится в сравнении с серийными маслами при параллельных испытаниях на одной и той же партии резины. Используемые для контроля среды не имеют постоянного химического состава, и поэтому не позволяют правильно судить о качестве резин и совместимости их с ГСМ.

За рубежом широко применяются стандартные жидкости, представляющие собой индивидуальные углеводороды и их смеси. Стандартные жидкости, имеющие постоянный состав и свойства, обеспечивают воспроизводимые результаты при испытании резин. К таким жидкостям относится масло АСТМ №3, отечественным аналогом которого является жидкость СЖР-3.

В данной работе тепловое старение резин проводили наряду с жидкостью СЖР-3 в масле АМГ-10, жидкости 7-50с-3 и в гидрожидкостях НГЖ-4 и НГЖ-5, а также в других маслах в интервале температур от 100 до 200°C. Испытывали резины марок ИРИ-1353, 51-1668, В-14-1, ИРП-1287, ИРП-1375, ИРП-1377, 51-1698 на основе различных типов каучуков. Выбор серийных рабочих сред обусловлен эксплуатацией в них резин из каучуков различной химической природы. Так, детали из резин марок ИРП-1375 и ИРП-1377 на основе этиленпропиленового каучука СКЭП-60 работоспособны в гидравлической жидкости НГЖ-5У. Изделия из резины 51-1668 на основе бутадиен-нитрильного каучука АМГ-10 эксплуатируются в масле АМГ-10, детали из резины ИРП-1287 на основе фторкаучука СКФ-26 – в жидкости 7-50с-3.

Таблица 1

Свойства стандартизированной жидкости СЖР-3

Показатель	Значения показателя
Анилиновая точка, °С	71–75
Кинематическая вязкость, сСт, при 100°C	4,5–5,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С (не менее)	160

Основными направлениями исследования являлись определение возможности применения жидкости СЖР-3 в качестве стандартной среды для испытаний и использование этой жидкости при определении агрессивности масел и жидкостей для гидросистем при проведении квалификационной оценки топлив, масел и других горючесмазочных материалов.

### Результаты

#### *Исследование поведения резиновых материалов при старении в жидкости СЖР-3 при температуре 100°C*

Для проведения данной части работы выбрали резины марок ИРП-1353, В-14-1, 51-1668, наиболее широко используемые для изготовления резинотехнических деталей, применяемых для уплотнений узлов гидросистем.

При выборе температуры выдержки образцов руководствовались значениями, при которых эксплуатируются резиновые уплотнительные детали гидросистем.

Основным маслом для гидросистем, работающих при температурах до 100°C, является масло АМГ-10, поэтому результаты исследований в жидкости СЖР-3 сравнивались с результатами, полученными после воздействия на резины указанного масла.

На рис. 1, а представлено изменение свойств после старения резины В-14-1 в жидкости СЖР-3 и масле АМГ-10 при температуре 100°C.

Анализируя полученные результаты, следует обратить внимание на показатели относительной остаточной деформации сжатия и коэффициента старения по напряжению, которые отличаются по скорости их изменения. Так, при длительной выдержке (>100 ч) в указанных рабочих средах эти показатели заметно лучше после воздействия жидкости СЖР-3 по сравнению с маслом АМГ-10, что указывает на способность резины лучше сохранять упругие свойства при контакте со стандартной жидкостью, а также на то, что жидкость СЖР-3 менее агрессивна в отношении резины В-14-1, чем масло АМГ-10.

За период испытания обнаружено почти пропорциональное изменение массы, объема и твердости, если не считать небольшое увеличение объема резины в жидкости СЖР-3 за начальное время испытаний (72 ч), которое нивелируется в последующие сроки выдержки.

На рис. 1, б представлено изменение показателей, определенных при термическом старении резины ИРП-1353 в жидкости СЖР-3 и масле АМГ-10. Следует отметить, что в начальные сроки выдержки (до 100 ч) изменение массы, объема и твердости у данной резины после воздействия жидкости СЖР-3 меньше, чем в масле АМГ-10, приблизительно на 5, 8 и 7% соответственно. После 100 ч выдержки кривые изменения этих показателей приближаются к равновесному значению.

Накопление относительной остаточной деформации и падение напряжения в среде жидкости СЖР-3 характеризуется более ровной кривой по сравнению с кривой для масла АМГ-10, т. е. протекает с меньшей скоростью, чем под действием масла АМГ-10, в котором процесс старения проходит с достаточно высокой скоростью.

Анализируя кривые, изображенные на рис. 1, в, где показана кинетика изменения свойств резины 51-1668 после выдержки в жидкости СЖР-3 и масле АМГ-10 при температуре 100°C, можно наблюдать ту же тенденцию изменения параметров, что и на рис. 1, б, с той лишь разницей, что показатели  $S$  и  $K_{\sigma}$  для этой резины больше по абсолютной величине, что показывает лучшую работоспособность резины 51-1668 в данных условиях.

Исследование термического старения резин в жидкости СЖР-3 при температуре 150°C проводили в сравнении со старением в жидкости 7-50с-3, применяемой в гидросистемах изделий авиационной отрасли.

Испытанию подвергали резины, работоспособные в жидкости 7-50с-3, марок ИРП-1353, 51-1668, ИРП-1287. Кривые, изображающие изменение свойств резин, представлены на рис. 2.

Анализ полученных результатов показал, что в целом характер изменения свойств указанных выше резин в промышленной и стандартной среде практически одинаков. Некоторое различие наблюдается на кривых изменения твердости. Так, твердость резины ИРП-1353 под воздействием жидкости СЖР-3 при температуре 150°C изменилась в зависимости от продолжительности выдержки с 78 до 62 усл. ед., а в жидкости 7-50с-3 составляет от 82 до 74 усл. ед. по Шору А. Изменение параметров  $S$  и  $K_{\sigma}$  протекает с большей скоростью в жидкости 7-50с-3.

Представленные на рис. 2, б кривые изменения показателей по массе, объему, твердости, относительной остаточной деформации и напряжению у резины 51-1668 при указанных выше условиях характеризуются достаточно близкими результатами по первым трем показателям в стандартной и рабочей жидкостях. При этом наблюдается некоторое расхождение по показателям  $S$  и  $K_{\sigma}$ , значения которых выше по своей абсолютной величине после воздействия жидкости СЖР-3.

По агрессивности в отношении резины ИРП-1287 обе жидкости аналогичны, что хорошо видно на рис. 2, в. Это, по-видимому, можно объяснить хорошей агрессивностью резин на основе фторорганических каучуков.

Резюмируя данные, представленные на рис. 1 и 2, следует отметить, что наиболее близкие результаты получены по показателям изменения массы, объема и твердости. По этим показателям можно проводить сравнительную оценку совместности резин с рабочими средами, выбрав жидкость СЖР-3 в качестве стандартной.

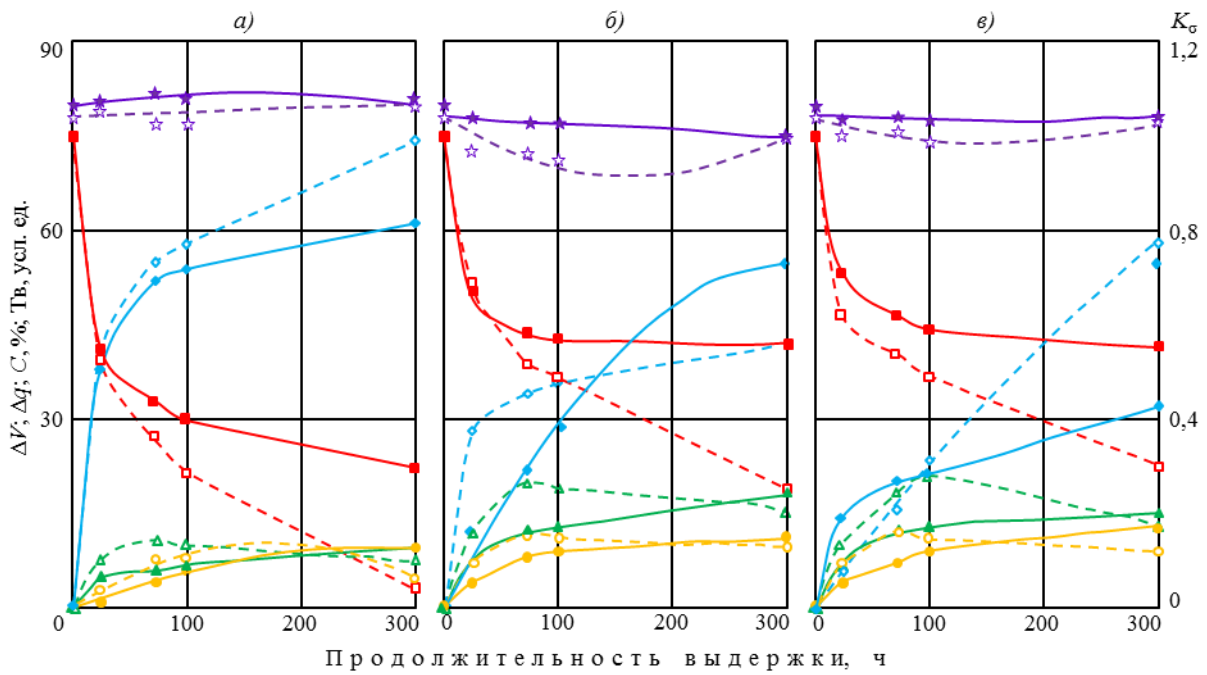


Рис. 1. Кинетика изменения свойств резин В-14-1 (а), ИРП-1353 (б) и 51-1668 (в) после воздействия жидкостей СЖР-3 (—) и масла АМГ-10 (- -) при температуре 100°С:  $\Delta V$  – изменение объема ( $\blacktriangle, \triangle$ );  $\Delta q$  – изменение массы ( $\bullet, \circ$ );  $C$  – относительная остаточная деформация сжатия ( $\diamond, \blacklozenge$ );  $T_v$  – твердость по Шору А ( $\star, \blackstar$ );  $K_\sigma$  – коэффициент старения по напряжению ( $\blacksquare, \square$ )

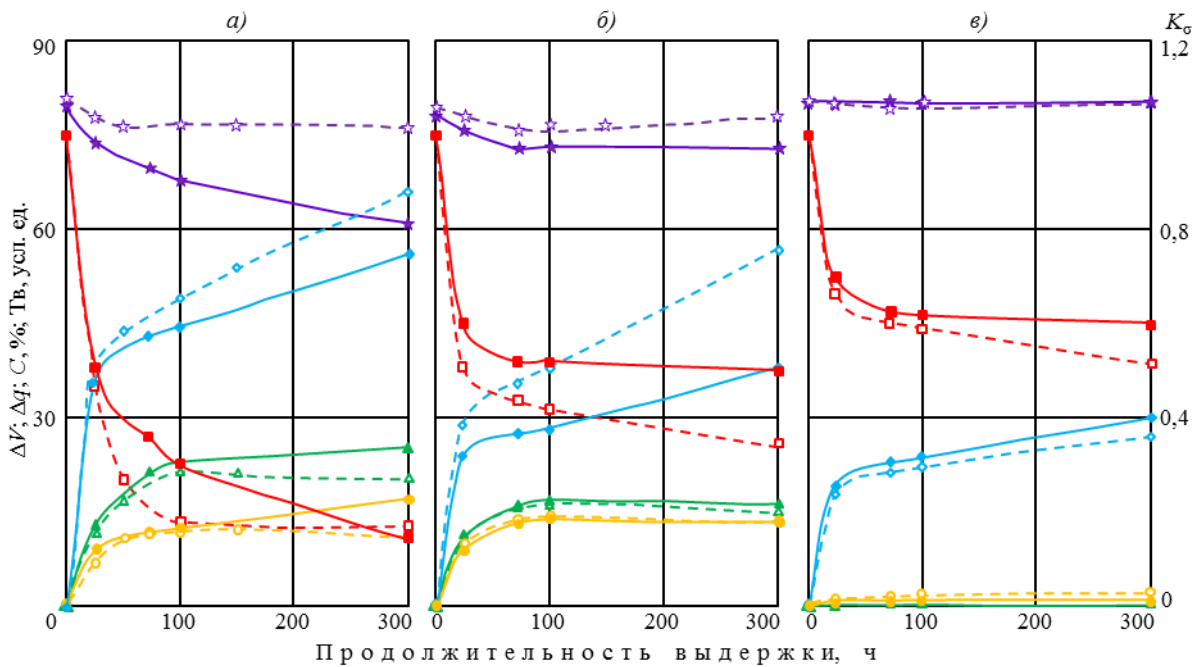


Рис. 2. Кинетика изменения свойств резин ИРП-1353 (а), 51-1668 (б) и ИРП-1287 (в) под воздействием жидкостей СЖР-3 (—) и 7-50с-3 (- -) при температуре 150°С:  $\Delta V$  – изменение объема ( $\blacktriangle, \triangle$ );  $\Delta q$  – изменение массы ( $\bullet, \circ$ );  $C$  – относительная остаточная деформация сжатия ( $\diamond, \blacklozenge$ );  $T_v$  – твердость по Шору А ( $\star, \blackstar$ );  $K_\sigma$  – коэффициент старения по напряжению ( $\blacksquare, \square$ )

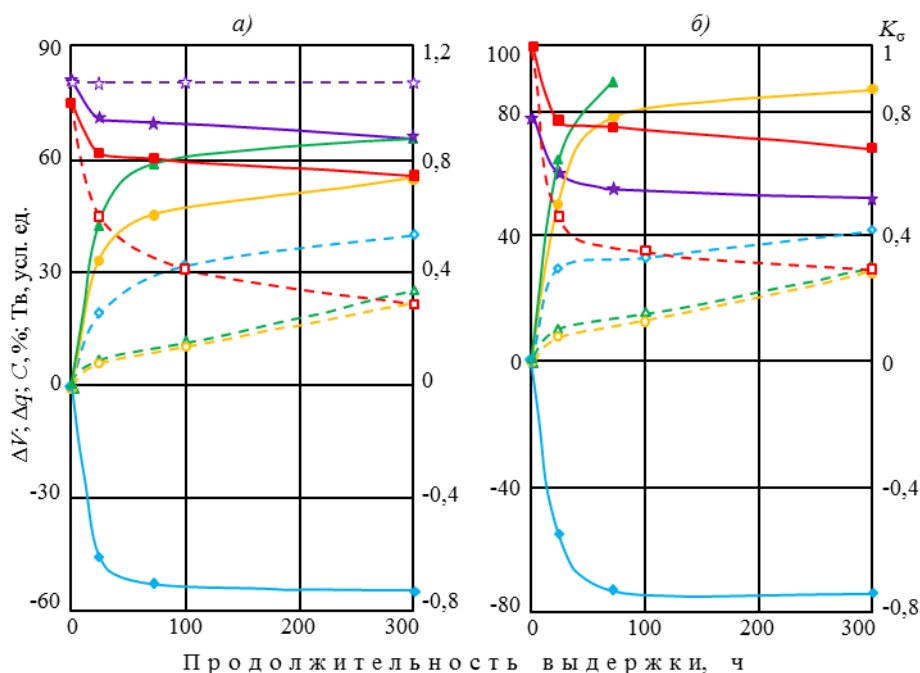


Рис. 3. Кинетика изменения свойств резин ИРП-1377 (а) и ИРП-1375 (б) после выдержки в агрессивных средах СЖР-3 (—) и НГЖ-4 (- - -):  $\Delta V$  – изменение объема ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ );  $\Delta q$  – изменение массы ( $\bullet$ ,  $\circ$ );  $C$  – относительная остаточная деформация сжатия ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ );  $T_v$  – твердость по Шору А ( $\star$ ,  $\blackstar$ );  $K_\sigma$  – коэффициент старения по напряжению ( $\blacksquare$ ,  $\square$ )

Однако для оценки уплотнительной способности резин более ответственными характеристиками являются относительная остаточная деформация и напряжение при сжатии. Эти характеристики у всех испытанных в данной работе резин, за исключением резины ИРП-1287, имеют худшие показатели после действия агрессивных рабочих сред. Поэтому для сравнительной оценки после набора дополнительных данных по различным партиям резин и жидких агрессивных сред можно ввести поправочный коэффициент для показателей  $C$  и  $K_\sigma$  на принятую в данном эксперименте продолжительность воздействия сред и температур.

Можно сделать однозначный вывод о том, что жидкость СЖР-3 существенно менее агрессивна, чем испытанные в данной работе жидкости и масла, применяемые в отрасли. При выдаче рекомендаций о работоспособности резин для других сред по показателям, полученным после воздействия жидкости СЖР-3, необходимо дополнительно вводить поправочные коэффициенты.

#### **Исследование свойств резин на основе СКЭП после воздействия жидкости СЖР-3 при температурах 125 и 150°С**

Резины марок ИРП-1377 и ИРП-1375 на основе этиленпропиленового каучука СКЭП-60 подвергали воздействию жидкости СЖР-3 при температурах 125 и 150°С. Параллельно при температуре 125°С выдерживали резины в жидкости НГЖ-4, а при температуре 150°С – в жидкости НГЖ-5.

При температуре 125°С показатели свойств данных резин сравнивали с показателями, полученными после действия жидкости НГЖ-4 (рис. 3), а при температуре 150°С после действия жидкости НГЖ-5 (табл. 2).

При анализе полученных результатов установлено, что характер воздействия на указанные резины жидкости СЖР-3 при указанных температурах резко отличается от характера воздействия жидкостей НГЖ-5 и НГЖ-4.

Изменение массы и объема резин ИРП-1377 и ИРП-1375 уже за 24 ч воздействия жидкости СЖР-3 превышают более чем в 3 раза показатели, полученные при контакте с жидкостями НГЖ-4 или НГЖ-5. Твердость под воздействием жидкости СЖР-3 уменьшается на 15 усл. ед., тогда как после жидкости НГЖ-4 – всего на 2 усл. ед. Относительная остаточная деформация вследствие набухания улучшается, получены даже отрицательные показатели по этому параметру. Поэтому в соответствии с ГОСТ 9.070–76, при изменении массы >10% после выдержки в средах, необходимо вместо ОДС определять другие показатели.

#### **Исследование стойкости резиновых материалов в жидкости СЖР-3 при температурах 150–200°С**

Образцы из резин марок ИРП-1287 и 51-1698 на основе фторорганических каучуков подвергали термическому старению в жидкости СЖР-3 при температурах по режиму: при 150 (10% общего времени выдержки)+175 (80%)+200°С (10%).

Таблица 2

**Изменение свойств резин на основе каучука СКЭП-60 после старения  
в среде жидкостей СЖР-3 и НГЖ-5 при температуре 150°C в течение 72 ч**

Резина	Показатель	Значения показателя после выдержки в жидкости	
		НГЖ-5	СЖР-3
ИРП-1377	Изменение массы, %	14,18	49,00
	Изменение объема, %	15,62	61,43
	Относительная остаточная деформация, %	33	-50
	Коэффициент старения по напряжению	0,37	0,72
	Твердость по Шору А, усл. ед.	82	66
ИРП-1375	Изменение массы, %	20,47	62
	Изменение объема, %	24	97,59
	Относительная остаточная деформация, %	51	-70
	Коэффициент старения по напряжению	0,25	0,71
	Твердость по Шору А, усл. ед.	73	53

Таблица 3

**Изменение свойств резин на основе фторорганических каучуков под воздействием жидкости СЖР-3  
при температурах по режиму: 150 (10%)+175 (80%)+200°C (10% времени) в течение 100 ч**

Резина	Показатель	Значения показателя после выдержки в жидкости		
		СЖР-3	ИПМ-10	ВНИИ НП 50-1-4ф
ИРП-1287	Изменение массы, %	0,49	0,74	2,70
	Изменение объема, %	0,33	1,96	6,2
	Относительная остаточная деформация, %	37	34	29
	Коэффициент старения по напряжению	0,54	0,49	0,51
	Твердость по Шору А, усл. ед.	78	78	77
51-1698	Изменение массы, %	0,77	–	3,46
	Изменение объема, %	0,35	–	6,53
	Относительная остаточная деформация, %	33	–	22
	Коэффициент старения по напряжению	0,77	–	0,54
	Твердость по Шору А, усл. ед.	78	–	76

Выдержку проводили в течение 100 ч. Для сравнения взяты результаты испытаний этих резин в маслах ИПМ-10 и ВНИИ НП 50-1-4ф (табл. 3).

#### Обсуждение и заключения

Результаты исследования, представленные в табл. 3, показывают, что по степени воздействия на резину ИРП-1287 ближе всего к жидкости СЖР-3 находится масло ИПМ-10. Воздействие масла ВНИИ НП 50-1-4ф приводит к несколько большему набуханию резин и, как следствие, снижению относительной остаточной деформации. Так, объемное набухание резин ИРП-1287 и ВНИИ НП 50-1-4ф в жидкости СЖР-3 составило 1,96 и 6,2% соответственно, а относительная остаточная деформация – соответственно 37 и 29%. Важно отметить, что при определении ОДС в агрессивных средах, следует учитывать требование ГОСТ 9.070–76 по уровню набухания резин. Показатели твердости и напряжения находятся приблизительно на одном уровне после воздействия как серийной, так и модельной рабочей жидкости. Таким образом, все указанные показатели вполне сопоставимы, и можно считать, что по агрессивности в отношении резин на основе

фторорганических каучуков данные рабочие среды близки.

Испытания резин на основе этиленпропиленовых каучуков при температурах >150°C не проводились, так как верхний температурный диапазон эксплуатации резин из каучука СКЭП-60 не превышает указанного значения.

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Жидкость СЖР-3 может быть рекомендована как стандартная при контроле качества резин на основе бутадиен-нитрильных и фторорганических каучуков. При этом целесообразно установить срок испытаний, равный 24 ч, – для резин марок ИРП-1353 и 51-1668 при температуре 150°C, а для резины В-14-1 – при температуре 100°C.

2. Для контроля качества резин на основе этиленпропиленового каучука СКЭП-60 (резины ИРП-1377, ИРП-1375) применение жидкости СЖР-3 нецелесообразно вследствие нестойкости этих резин в жидкости СЖР-3.

3. Жидкость СЖР-3 по отношению к резинам на основе бутадиен-нитрильных каучуков менее агрессивна, чем жидкость 7-50с-3 и масла АМГ-10, ИПМ-10 и ВНИИ НП 50-1-4ф.

4. Жидкость СЖР-3 может быть использована также как контрольная при квалификационной оценке жидких агрессивных рабочих сред, однако при этом требуется провести статистический набор данных по резинам на основе различных каучуков.

5. Считаю целесообразным продолжать работы по поиску и исследованию новых жидкостей, которые могут быть предложены в качестве стандартных при испытании резин, с целью получения более достоверных результатов при одновременном сокращении использования для этих целей промышленных жидких агрессивных сред.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: Техинформ. 2012. 1385 с.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 309–314.
4. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине. М.: Химия. 1989. 400 с.
5. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. /Под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 620 с.
6. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 637 с.
7. Мартин Дж. М., Смит У.К. Производство и применение резинотехнических изделий: Пер с англ. /Под ред. С.Ч. Бхати. СПб.: Профессия. 2006. 480 с.
8. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 04 (viam-works.ru).
9. Ерасов В.С., Котова Е.А. Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 30–36.
10. Ушмарин Н.Ф., Петрова Н.П., Кольцов Н.И. Исследование маслобензостойких резин с применением композиционных стабилизаторов на основе ковантокса 8 ПФДА //Вестник Казанского технологического института. 2011. №2. С. 67–76.
11. Соколова Л.В., Матухина Е.В. Фазовое состояние стеарата кальция в каучуках БНКС //Каучук и резина. 2012. №1. С. 14–17.
12. Ковалева Л.А., Ливанова Н.М., Овсянников Н.Я. Исследование набухания резин из бутадиен-нитрильных каучуков в неполярном растворителе н-гептане /В сб. трудов XVIII Международной науч.-практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». 2012. С. 63–66.
13. Маскулюинате О.Е., Морозов Ю.Л., Сухинин Н.С. и др. Влияние способа введения пластификатора на свойства парафинатных каучуков БНКС и стандартные резины на их основе //Каучук и резина. 2006. №3. С. 14–17.
14. Анисимов Б.Ю., Дыбман А.С., Имянитов Л.С., Поляков С.А. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков //Каучук и резина. 2007. №2. С. 32–38.
15. Шуваева А.В. Резино-тканевые мембранные материалы на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков: Автореф. дис. к.т.н. М. 2011. 23 с.
16. Котова С.В., Михайлов С.И., Фомина А.А. Особенности современного рынка бутадиен-нитрильных каучуков //Каучук и резина. 2012. №6. С. 33–35.
17. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
18. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 53–55.
19. Авиационные правила. Гл. 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории. 3-е изд. ОАО Авиаиздат. 2009. 274 с.
20. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).
21. Земский Д.Н., Чиркова Ю.Н. Новые ингредиенты резиновых смесей //Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №12. С.143–145.
22. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.

УДК 621.357.7

Р.К. Салахова<sup>1</sup>, В.В. Семенычев<sup>1</sup>, Е.В. Тюриков<sup>1</sup>, А.Б. Тихообразов<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ (ОСТАТОЧНЫХ) НАПРЯЖЕНИЙ  
В КОМПОЗИЦИОННО-КЛАСТЕРНЫХ ХРОМОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ**

*Проведена оценка внутренних (остаточных) напряжений в композиционно-кластерных гальванических покрытиях (ККГП) на основе никеля и хрома (III) и в их стандартных аналогах. Определены значения остаточных напряжений в хромовых и никелевых покрытиях в зависимости от их толщины.*

**Ключевые слова:** композиционно-кластерные гальванические покрытия, внутренние (остаточные) напряжения, напряжения сжатия, напряжения растяжения.

*The evaluation of internal (residual) stresses in the composite-cluster galvanic coatings (CCGA) based on nickel and chromium (III) and their standard analogues is hereby performed. The values of residual stresses in chromium and nickel coatings depending on their thickness are determined.*

**Keywords:** composite-cluster galvanic coatings, internal (residual) stresses, the compressive stress, tensile stress.

<sup>1</sup>Ульяновский научно-технологический центр

[Ulyanovsk scientific and technological center] E-mail:unteviam@viam.ru.

**Введение**

В процессе электроосаждения покрытий в растущих металлических отложениях возникают внутренние напряжения (ВН):

– первого рода – макронапряжения, уравниваемые в областях, соизмеримых с размерами детали;

– второго рода – кристаллические, уравниваемые в объемах порядка величины зерна кристалла;

– третьего рода – уравниваемые в объемах, имеющих размер порядка элементарной кристаллической ячейки [1].

Наибольшее влияние на физико-механические свойства, прочность сцепления покрытия с основным металлом оказывают напряжения первого рода, исследования которых представлены в данной работе. Известно, что остаточные внутренние напряжения в гальванических покрытиях в основном зависят от искажений кристаллической решетки и зерен (кристаллитов), фазовых превращений, а также от различного рода включений в отложения осадка [2]. Последний фактор в данном случае является определяющим, так как объектом исследований являются композиционные покрытия [3], содержащие в качестве частиц второй фазы микрочастицы оксида алюминия и дисульфида молибдена дисперсностью 3–10 мкм. Разработка новых материалов и защитных покрытий требует проведения глубоких системных исследований структурных и фазовых составляющих, тонкой структуры межфазных и межзеренных границ, изучения механизмов деформации матричной и упрочняющей фаз в условиях, приближенных к эксплуатационным [4, 5]. Как отмечают авторы публикации [6], нарушение структуры матрицы, вызываемое диспергированием в ней

частиц посторонних веществ, может привести к росту или снижению внутренних напряжений.

В научно-технической литературе накоплен значительный опыт по анализу внутренних напряжений, возникающих в широко используемых в гальванотехнике никелевых и хромовых покрытиях [7]. В монографии [8] детально описан механизм образования ВН в хромовых отложениях, связанный с фазовыми превращениями в кристаллической решетке. Автором работы [9] установлено, что внутренние напряжения в хромовых покрытиях, осажденных в саморегулирующемся электролите с добавками нанопорошка оксида алюминия, несколько ниже, чем в стандартных хромовых покрытиях. В работах [10–12] наряду с исследованиями физико-механических свойств кластерных хромовых покрытий, полученных в электролитах на основе солей трехвалентного хрома, проведена оценка микрпористости и трещиноватости покрытий Cr (III) при снятии остаточных внутренних напряжений. В публикации [13] автором изучена зависимость внутренних (остаточных) напряжений в «трехвалентных» хромовых покрытиях от толщины покрытий и исследовано влияние легирования покрытия Mo и V на их (напряжений) величину. Установлено, что введение солей легирующих элементов в электролит хромирования снижает внутренние (остаточные) напряжения в отложениях в 7–10 раз.

В работах [14, 15] показаны результаты исследований свойств никелевых покрытий, полученных из сульфатных электролитов никелирования, содержащих наночастицы оксидов металлов, карбидов неметаллов и микрочастицы фторопласта.

В многочисленных статьях, посвященных исследованию свойств и структуры никелевых покрытий, показано, что они являются малонапряженными по сравнению с хромовыми, и остаточ-



ные напряжения в них могут менять знак в зависимости от условий никелирования [16, 17].

Существует единое мнение, что электроосаждение покрытий с использованием импульсного и реверсивного тока снижает величину ВН в покрытиях [18].

Что касается композиционных покрытий на основе никеля и хрома, то данный вопрос исследован недостаточно, имеющиеся данные ограничены и противоречивы. В работе [19] изучена структура и морфология хромовых покрытий, модифицированных наноалмазными упрочняющими частицами, и установлено, что с увеличением числа внедренных частиц в покрытие возрастают внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию композиционных покрытий.

Целью данной работы являются оценка величины внутренних остаточных напряжений в композиционных гальванических покрытиях на основе никель-кобальтового сплава и хрома (III), формируемых в электролитах-суспензиях с добавками нано- и микроразмерных частиц; определение знака напряжений (напряжения сжатия или растяжения); исследование зависимости внутренних напряжений композиционно-кластерных гальванических покрытий (ККГП) от толщины покрытий в сравнении со стандартными аналогами.

#### Материалы и методы

Внутренние (остаточные) напряжения измеряли методом деформации гибкого катода в процессе осаждения хромовых и никелевых покрытий [20]. Схема установки для оценки внутренних напряжений данным методом представлена на рис. 1.

Сущность метода заключается в измерении отклонения свободного конца катода от первоначального положения в процессе электролиза. В качестве катода использовали оттоженную медную ленту толщиной 0,1 мм, верхний конец которой жестко закрепляли зажимом, а сторону, противоположную аноду, изолировали лаком

КЧ-7101. Величину остаточных напряжений в хромовых и никелевых покрытиях в зависимости от продолжительности электролиза (толщины осаждаемого покрытия) вычисляли по формуле:

$$\sigma = 1/3 E h^2 y / h_1 l^2,$$

где  $E$  – модуль упругости материала катодной пластины, МПа;  $h$  – толщина основы, мм;  $h_1$  – толщина покрытия, мм;  $y$  – отклонение конца катода, мм;  $l$  – длина участка катода с покрытием, мм.

Знак напряжений определяли по направлению деформации катода. Если пластина с покрытием изгибается в сторону анода, то в покрытии возникают положительные напряжения (напряжения растяжения), если в обратную сторону, то в покрытии образуются отрицательные напряжения (напряжения сжатия).

Композиционно-кластерные хромовые покрытия осаждали в оксалатно-сульфатном электролите-суспензии, содержащем наноразмерные частицы оксида циркония и композицию микрочастиц  $Al_2O_3 + MoS_2$  дисперсностью 3–10 мкм. Режим осаждения: плотность тока 30–50 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 30–50°C, pH=1,2–1,8.

Стандартные хромовые покрытия осаждали в универсальном электролите согласно ГОСТ 9.305–84.

#### Результаты и обсуждение

Результаты измерений остаточных напряжений в стандартных и композиционных хромовых покрытиях толщиной до 40 мкм представлены в табл. 1.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что характер зависимости остаточных напряжений от толщины осаждаемых «трехвалентных» хромовых покрытий совпадает с ходом кривой зависимости для остаточных напряжений в стандартных покрытиях. При этом для покрытий в диапазоне толщин 1–5 мкм наблюдается резкое повышение напряжений с максимумом в области значений 5 мкм, а при дальнейшем росте толщин

Таблица 1

Остаточные напряжения в хромовых покрытиях

Вид хромового покрытия	Толщина покрытия, мкм	Остаточные напряжения, МПа
Стандартное	3	410
	5	440
	10	380
	15	320
	20	250
	25	210
	30	180
	40	175
Композиционно-кластерное гальваническое покрытие (ККГП) на основе Cr (III)	3	290
	5	380
	10	350
	15	290
	20	220
	25	170
	30	150
	40	130

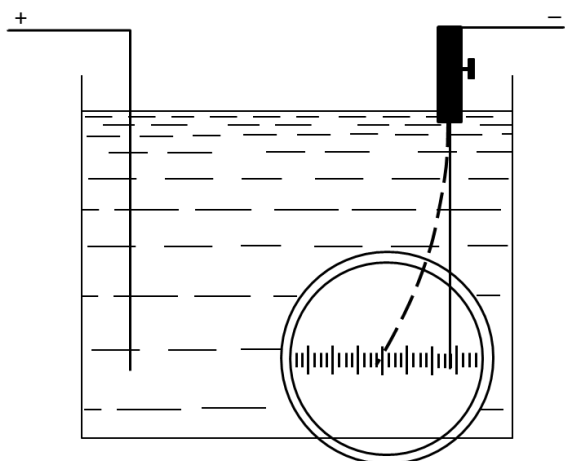


Рис. 1. Схема установки для определения внутренних напряжений методом деформации гибкого катода

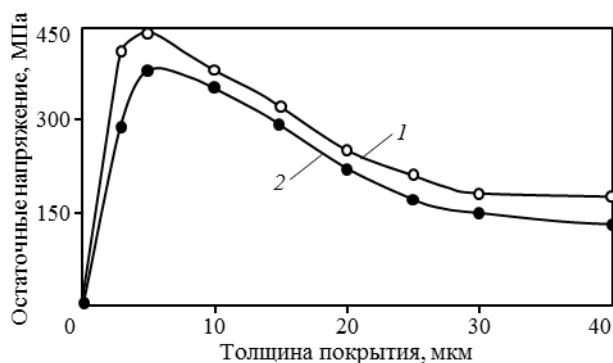


Рис. 2. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины стандартных хромовых покрытий (1) и композиционно-кластерного гальванического покрытия (ККГП) на основе «трехвалентного» хрома (2)

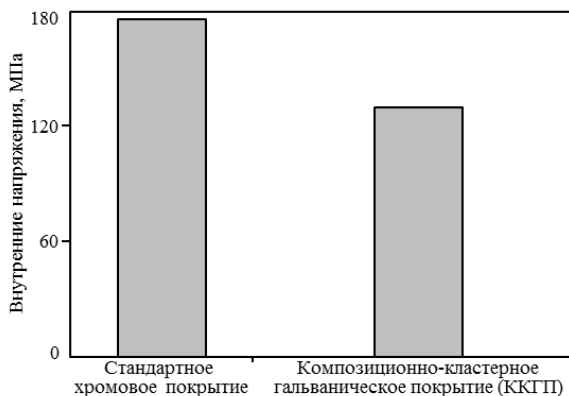


Рис. 3. Остаточные напряжения в хромовых покрытиях толщиной 40 мкм

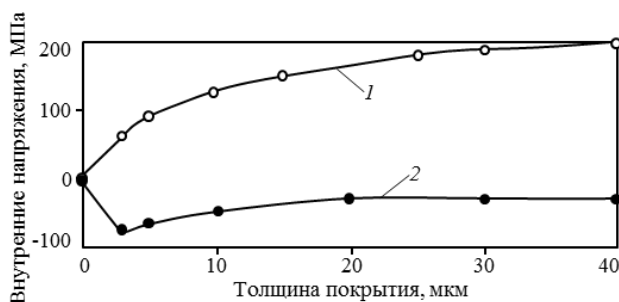


Рис. 4. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины никелевых стандартных покрытий (1) и композиционно-кластерного гальванического покрытия (ККГП) на основе никеля (2)



Рис. 5. Остаточные внутренние напряжения в никелевых покрытиях толщиной 40 мкм (ККГП – композиционно-кластерное гальваническое покрытие)

Таблица 2

## Остаточные напряжения в никелевых покрытиях

Вид никелевого покрытия	Толщина покрытия, мкм	Остаточные напряжения, МПа
Стандартное	3	65
	5	92
	10	115
	15	153
	25	183
	30	191
	40	200
Композиционно-кластерное гальваническое покрытие (ККГП) на основе сплава никель-кобальт	3	-72
	5	-52
	10	-48
	20	-30
	30	-29
	40	-28

ны хромового покрытия напряжения снижаются. Полученные результаты подтверждаются исследованиями остаточных напряжений электролитического хрома в работе [21], в которой изучены закономерности распределения остаточных напряжений первого рода по толщине электролитического покрытия из хрома. Одинаковый характер зависимости ВН от толщины хромовых покрытий позволяет предположить, что механизм образования и природа внутренних напряжений в стандартных и композиционных хромовых покрытиях одна и та же.

Анализ гистограммы (рис. 3) позволяет утверждать, что величина остаточных напряжений в композиционных покрытиях на основе Cr (III) толщиной 40 мкм в 1,3 раза ниже, чем в стандартных покрытиях аналогичной толщины. Таким образом, при заравнивании микрочастиц  $Al_2O_3+MoS_2$  хромом в процессе электролиза происходит некоторое снятие растягивающих напряжений в покрытии за счет прерывания монолитности осадка частицами оксида алюминия и дисульфида молибдена.

Композиционные покрытия на основе никеля (Ni-Co) осаждали в сульфатном никель-кобальтовом электролите, содержащем наночастицы оксида алюминия. В качестве микродисперсной фазы в электролит была добавлена композиция в виде  $Al_2O_3+MoS_2$ , размер частиц которой составил 3–10 мкм. Осаждение ККГП проводили при нестационарных импульсных режимах осаждения: плотность тока 10–20 А/дм<sup>2</sup>, скважность тока 30–50%, частота импульсов 10–40 Гц, температура электролита 50–60°C, pH электролита 3,9–4,2. Оценку остаточных внутренних напряжений в композиционных покрытиях на основе сплава никель-кобальт проводили в сравнении со значениями ВН в стандартных никелевых покрытиях, полученных осаждением в электролите Уотса.

Результаты измерений остаточных напряжений в стандартных и композиционных никелевых покрытиях толщиной до 40 мкм представлены в табл. 2.

Катодная пластина вместе с отложениями в стандартном никелевом электролите изгибалась в сторону анода, что свидетельствует о том, что в стандартных никелевых покрытиях возникают напряжения растяжения. При никелировании в сульфатном электролите-суспензии катодная пластина вместе с отложениями изгибалась в обратную от анода сторону, т. е. для композиционных покрытий характерны напряжения сжатия. При никелировании в «чистом» сульфатном электролите (контрольном электролите без добавок нано- и микрочастиц) в никелевых отложениях также зафиксированы сжимающие внутренние напряжения. Доказано, что отрицательные напряжения являются полезными, так как они повышают предел усталости, тогда как растягивающие – его уменьшают [22].

Графическая интерпретация зависимости величины внутренних напряжений от толщины никелевых покрытий приведена на рис. 4 и 5.

Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что растягивающие остаточные напряжения в никелевых покрытиях, полученных в стандартном электролите Уотса, с ростом толщины покрытия повышаются, что согласуется с научно-техническими литературными данными [23].

Композиционно-кластерные никель-кобальтовые покрытия характеризуются низкими напряжениями сжатия. Максимальные значения остаточных напряжений соответствуют толщине 2–5 мкм и с дальнейшим ростом толщины покрытия снижаются. Анализ гистограммы (см. рис. 5) показывает, что по абсолютной величине остаточные напряжения в никелевых ККГП толщиной 40 мкм в 7 раз ниже, чем растягивающие напряжения в стандартных никелевых покрытиях аналогичной толщины. Стоит отметить, что в никелевых покрытиях, осажденных в «чистом» сульфатном электролите, сжимающие напряжения по величине практически не отличаются от ВН в композиционных покрытиях. Это позволяет констатировать тот факт, что внедрение в никелевую матрицу модифицирующих добавок в виде микрочастиц оксида алюминия и дисульфида молибдена

при их равномерном распределении по всей толщине покрытия не вызывает повышения внутренних (остаточных) напряжений в покрытии. Оптимизация состава сульфатного электролита-суспензии и импульсных режимов осаждения обеспечивает получение композиционных никелевых покрытий с низкими внутренними напряжениями сжатия.

### Заключение

Методом деформации гибкого катода проведена оценка внутренних напряжений в композиционных гальванических хромовых и никелевых покрытиях в сравнении со стандартными аналогами.

Установлено, что в композиционных покрытиях на основе Cr (III) и стандартных хромовых покрытиях возникают растягивающие напряжения. Величина остаточных напряжений в композиционных покрытиях толщиной 40 мкм в 1,3 раза ниже, чем в стандартных покрытиях аналогичной толщины.

Напряжения растяжения и сжатия, а также их величина в никелевых покрытиях толщиной 40 мкм зависят от вида покрытия – в композиционных покрытиях возникают низкие напряжения сжатия (-30 МПа), в стандартных покрытиях – достаточно высокие напряжения растяжения (+200 МПа).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. М.: Машиностроение. 1981. 144 с.
2. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Остаточные напряжения в гальванических покрытиях. Тюмень: Тюменская правда. 1991. 44 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
4. Деформируемые алюминиевые сплавы /В кн. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 77–86.
5. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи /В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСиС–ВИАМ. 2002. С. 23–47.
6. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. М.: СП Интермет Инжиниринг. 1999. 296 с.
7. Семенычев В.В., Салахова Р.К., Тюриков Е.В., Ильин В.А. Защитные и функциональные гальванические покрытия, получаемые с применением наноразмерных частиц //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 335–342.
8. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М.: Машиностроение. 1961. 140 с.
9. Тюриков Е.В. Исследование служебных свойств покрытий, полученных в саморегулирующемся электролите хромирования, содержащего нанопорошок оксида алюминия с размером частиц 5–50 нм //Авиационные материалы и технологии. 2009. №1. С. 13–17.
10. Салахова Р.К. Коррозионная стойкость стали 30ХГСА с «трехвалентным» хромовым покрытием в естественных и искусственных средах //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 59–66.
11. Салахова Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошок оксида алюминия //Авиационные материалы и технологии. 2009. №2. С. 20–24.
12. Салахова Р.К. Хромирование в электролите, содержащем соли трехвалентного хрома и нанопорошки как альтернатива хромированию из стандартных электролитов //Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 1. С. 77–82.
13. Салахова Р.К. Легирование трехвалентных хромовых покрытий молибденом и ванадием как способ повышения функциональных характеристик покрытий Cr (III) //Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11. №3–2. С. 387–391.
14. Нагаева Л.В. Применение нанопорошков в электролитах никелирования как способ получения никелевых покрытий, по свойствам не уступающим хромовым покрытиям //Коррозия: материалы, защита. 2007. №9. С. 32–36.
15. Нагаев В.В., Нагаева Л.В. Исследование кластерных композиционных покрытий никель-фторопласт //Авиационные материалы и технологии. 2009. №1. С. 10–13.
16. Андропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
17. Исаев А.В., Михаленко М.Г., Исаев В.В. Кинетические особенности катодного осаждения никеля из сульфатного электролита никелирования /В сб. трудов Нижегородского государственного технического университета «Химия, химические и биотехнологии». 2011. №4(91). С. 244–246.
18. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. М.: Глобус. 2007. 191 с.
19. Бородин И., Шатов Ю. и др. Структура и свойства хромовых покрытий с наноналмазными упрочняющими частицами //Наноиндустрия. 2011. №2. С. 40–43.
20. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Контроль электролитов и покрытий. Л.: Машиностроение. 1985. 96 с.
21. Стратулат М.П. Остаточные напряжения в электролитическом хроме //Мир транспорта и технологических машин. 2009. №1/24. С. 48–51.
22. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение. 1990. 240 с.
23. Левинзон А.М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа. Л.: Машиностроение. 1983. 96 с.

УДК 667.64

Л.В. Семенова<sup>1</sup>, Н.И. Нефедов<sup>1</sup>**ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СИСТЕМ ЛКП  
С ПОЛИУРЕТАНОВЫМИ ЭМАЛЯМИ  
ДЛЯ ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ  
ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ СТАРЫХ ЛКП\***

Важным условием обеспечения надежной защиты изделий от коррозии является выбор лакокрасочных покрытий, которые при холодной сушке всех слоев обеспечивают высокую адгезию, физико-механические и защитные свойства.

Разработанные в ВИАМ эпоксидные грунтовки ЭП-0215, ЭП-0215М, ВГ-28, ВГ-37 в системе с полиуретановыми эмалями УР-1161, АК-1206, ВЭ-69 позволяют получить покрытия с необходимыми свойствами. Технология ремонта защитных покрытий включает решение комплекса задач: возможно полное удаление коррозии, оптимальной подготовки поверхности под окраску, применения ЛКП с высокими защитными свойствами. Применение местного химического оксидирования и комплексной технологии ремонта ЛКП на внешней поверхности изделий авиационной техники, включающей в себя различные методы удаления продуктов коррозии, оптимальную обработку поверхности химическими составами и нанесение высокоэффективных ЛКП, позволит значительно повысить надежность антикоррозионной защиты конструкций авиационной техники при ремонте изделий после эксплуатации.

**Ключевые слова:** лакокрасочные покрытия, полиуретановые эмали, технологии ремонта, смывки для ЛКП.

An important condition of ensuring articles reliable corrosion protection is the choice of paintwork coatings which provide a high adhesion, physicomechanical and protective properties during the cold drying of all layers. Epoxy primers EP-0215, EP-0215M, VG-28, VG-37 in the system with polyurethane enamels UR-1161, AK-1206, VE-69 developed in VIAM ensure necessary properties of the coatings. The protecting coatings repair technology includes the solution of the complex problem: maximal removal of corrosion, optimal surface pretreatment for painting, PWC with highly protective properties application. The local chemical oxidation and complex PWC repair technology application on the outer surface of aviation hardware including different methods of corrosion products removal, optimal surface treatment by chemical compositions and highly effective PWC will allow increasing considerably the reliability of aviation hardware structures anticorrosive protection during the articles repair after operation.

**Keywords:** paintwork coatings, polyurethane enamels, repair technologies, washing out for PWC.

<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

\*В работе принимали участие С.А. Каримова, Т.Г. Павловская, Т.А. Новикова.

**Введение**

Для окраски внешней поверхности самолетов и вертолетов в настоящее время широко применяются полиуретановые лакокрасочные покрытия. Несмотря на то, что они являются наиболее атмосферостойкими покрытиями, их сроки службы ограничены, и через 7–9 лет изделия требуют ремонта [1–3].

Специфика восстановления лакокрасочных покрытий состоит в том, что окраске подвергаются поверхности после удаления старых, зачастую устаревших видов покрытий, с последующим нанесением покрытий «холодного» отверждения. Технология удаления и восстановления ЛКП предусматривает:

- смывку старых лакокрасочных покрытий;
- обработку поверхности металла для улучшения адгезии ЛКП;
- нанесение новых ЛКП.

Следует также учитывать, что качество неметаллических неорганических покрытий (и прежде всего анодно-оксидного серноокислотного покрытия) на поверхности деталей существенно отличается от вновь нанесенных покрытий: нанесение ЛКП выполняется после удаления продуктов коррозии; ЛКП при ремонте могут применяться только с холодной сушкой в отличие от первоначально нанесенных на изделия ЛКП, содержащих слои горячей сушки.

Полиуретановые ЛКП отличаются от других покрытий высокой химической стойкостью и для их удаления необходимо применение высокоэффективных смывок. До настоящего времени использовались смывки, содержащие высокотоксичные компоненты (метиленхлорид, а в ряде случаев для усиления смывающего действия – добавку фенола), продолжительность смывки полиуретановых покрытий составляла >36 ч, авиационные

системы покрытий, содержащие эпоксидные грунтовки горячей сушки полностью смыть было сложно, требовалось проводить дополнительную обработку поверхности – ручное зашкуривание. Процесс снятия старого лакокрасочного покрытия был трудоемким и требовал дополнительных материальных затрат [4–6].

#### Материалы и методы

Разработанная в ВИАМ технология применения новых смывок для удаления ЛКП с внешней поверхности изделий авиационной техники состоит из технологии удаления ЛКП смывками и рекомендаций по очистке поверхности от остатков смывок и других загрязнений, обеспечивающей получение достаточно чистой поверхности, пригодной для нанесения лакокрасочного покрытия [7–10].

Исследование смывающего действия не содержащих фенола смывок (See Bee A-204B, See Bee A-292-NC-M и See Bee Paint Stripper E-2060) показало, что наиболее быстро удаляет полиуретановые покрытия смывка See Bee A-204B (в течение 5 мин) и смывка See Bee A-292-NC-M (в течение 40 мин). Разработана технология удаления лакокрасочных покрытий на основе полиуретановых и других эмалей с помощью негорючих смывок See Bee A-292-NC-M и See Bee A-204B с внешней поверхности изделий авиационной техники, оформлена ТР 1.2.1781–2003 «Удаление покрытий на основе полиуретановых и других эмалей с помощью негорючих смывок See Bee A-204B и See Bee A-292-NC-M с внешней поверхности самолетов и вертолетов», которая регламентирует:

- продолжительность выдержки смывки на покрытии для получения оптимального эффекта – чтобы снять старое покрытие и не повредить защитное покрытие на металле;
- как проводить очистку поверхности от остатков смывок и старых ЛКП – чтобы обеспечить адгезию ЛКП.

Применение разработанной технологии позволяет сократить продолжительность подготовки изделия к ремонту, снизить трудоемкость и стоимость ремонтных работ.

Следует иметь в виду, что применение грунтовочных покрытий не исключает тщательной подготовки поверхности металла. На поверхности металлических изделий всегда есть окалина, ржавчина, следы масла и другие загрязнения, которые способствуют ухудшению защитных свойств ЛКП. Поэтому подготовка поверхности перед окраской – исключительно важная стадия в процессе создания долговечного покрытия. Любое самое надежное лакокрасочное покрытие, нанесенное на заржавевшую поверхность, начнет разрушаться. Перед окраской продукты коррозии должны быть удалены.

Для более полного удаления остатков продуктов коррозии и предотвращения развития коррозии алюминиевых сплавов рекомендуется паста

ВИП-А, которая обеспечивает гарантированное удаление продуктов коррозии. Паста пассивирует зачищенную поверхность, способствует повышению адгезии ЛКП.

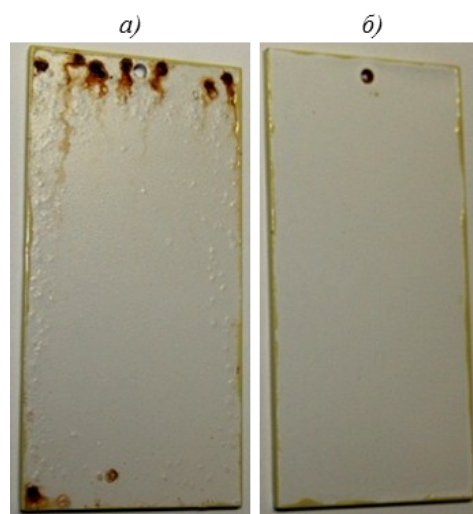
Для изучения влияния различных видов подготовки поверхности перед окраской на адгезию ЛКП поверхность образцов зачищали стеклянной шкуркой, губкой «Эффект», обрабатывали раствором для местного химического оксидирования. Оптимальную адгезию ЛКП (балл 1<sub>1</sub>) обеспечивает местное химическое оксидирование.

Местное химическое оксидирование поверхности можно выполнять оксидирующим раствором или пастой ВПО-А в соответствии с действующей документацией.

Важным условием обеспечения надежной защиты изделий от коррозии является выбор лакокрасочных покрытий, которые при холодной сушке всех слоев обеспечат высокую адгезию, физико-механические и защитные свойства.

#### Результаты

Разработанные в ВИАМ эпоксидные грунтовки ЭП-0215, ЭП-0215М, ВГ-28 и ВГ-37 в системе с полиуретановыми эмалями УР-1161, АК-1206, ВЭ-69 позволяют получить покрытия с необходимыми свойствами [11–14]. Указанные системы покрытий обладают высокими защитными свойствами. Отсутствует распространение коррозии от надреза после испытания в течение >3 лет в натуральных условиях на климатической станции ГЦКИ (г. Геленджик). При испытании в камере солевого тумана (КСТ) системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в течение 3600 ч показано ее значительное превосходство по защитным свойствам перед серийной системой покрытий на основе эпоксидной эмали ЭП-140 (см. рисунок).



Внешний вид образцов из Ст.20 после испытания в камере солевого тумана (КСТ) с системами ЛКП на основе эмалей ЭП-140 (а) и ВЭ-69 (б)

Таблица 1

## Влияние местного оксидирования на адгезию ЛКП\* (образцы – клепаные, с крепежом)

Материал образца	Материал и покрытие крепежа	Обработка МХО	Адгезия** балл (ГОСТ 15140-82)		
			в сухом состоянии	после выдержки в воде в течение, сут	
				1	14
Д16-АТ (Ан.Окс.нхр)	ВТ4 (Ан.Окс)	Без МХО	1/4	3/4	3/4
		С помощью пасты	1/1	1/2	(1-2)/2
	Сталь кадмированная	Без МХО	1/1	3/4	3/4
		С помощью пасты	1/1	(1-2)/2	(1-2)/(2-3)
	Сталь с цинк-фосфатным покрытием	Без МХО	1/1	3/4	3/4
		С помощью пасты	1/1	1/1	1/1

\* Система ЛКП: лак АК-113ф (горячей сушки) + грунтовка ЭП-0208 + эмаль УР-1161.

\*\* В числителе – адгезия к сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр), в знаменателе – к крепежу.

Таблица 2

## Влияние химического оксидирования на адгезию ЛКП\* после удаления старого ЛКП смывкой СНБ-9М

Система ЛКП	Обработка оксидирующей пастой	Адгезия, балл (ГОСТ 15140-82), после выдержки в дистиллированной воде в течение, сут	
		1	14
Грунтовка ЭП-0208 + эмаль УР-1161	Без обработки	4	4
	С обработкой	1	1

\* Подложка: сплав Д16-АТ (Ан.Окс.нхр).

Одним из важных факторов, определяющих эксплуатационную стойкость покрытий, является обеспечение стабильной адгезии к фрезерованным головкам заклепок на внешней поверхности изделия. При обработке заклепок фрезами образуется гладкая глянцевая поверхность, на которой адгезионные характеристики ЛКП низки. Кроме того, в процессе производства неизбежно появляются участки с поврежденной анодной пленкой (царапины, пропиловки), которые также требуют дополнительной подготовки поверхности [15–17].

Применение химического оксидирования позволяет существенно повысить адгезию и защитные свойства ЛКП. Технология местного химического оксидирования (МХО) алюминиевых сплавов включает в себя обработку поверхности объемным абразивным материалом, обезжиривание бензином, оксидирование и промывку водой.

Химическое оксидирование производится путем нанесения на поверхность оксидирующего раствора тампоном или путем легкого натирания поверхности синтетической щеткой с раствором, или путем прикладывания к обрабатываемой поверхности хлопчатобумажных салфеток, смоченных в оксидирующем растворе. Опыт эксплуатации изделий с химически оксидированной поверхностью показал высокую эффективность этого метода.

Лучшим видом подготовки поверхности перед оксидированием является зачистка объемным абразивным материалом типа губки «Эффект».

Однако применение раствора для местного оксидирования на вертикальных и криволинейных поверхностях изделий затруднено, так как трудно удержать оксидирующий раствор на обрабатываемой поверхности в течение необходимого времени обработки.

Проведена работа по получению тиксотропных оксидирующих составов. Исследовано влияние различных неорганических и органических загустителей на тиксотропные свойства оксидирующего состава.

Разработанная оксидирующая паста не стекает с вертикальных и криволинейных поверхностей, хорошо наносится при помощи кисти и легко удаляется, образуя на поверхности качественное химическое оксидное покрытие.

Проведены испытания в камерах солевого тумана, влажности, тропического климата на образцах из различных алюминиевых сплавов.

Коррозионная стойкость химического оксидного покрытия в камере солевого тумана составила >1200 ч.

По своим защитным свойствам покрытия, полученные методом местного химического оксидирования, не уступают применяемым в отрасли покрытиям, наносимым с помощью оксидирующего раствора, и обеспечивают высокую адгезию и защитные свойства ЛКП.

На поверхности самолетов кроме головок алюминиевых заклепок имеются головки стальных и титановых болтов. Исследовано влияние на адгезию ЛКП к крепежу обработки оксидирующим раствором или оксидирующей пастой. Установлено, что указанная обработка оказывает положительное влияние на адгезию ЛКП к стальному и анодированному титановому крепежу (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что после обработки клепаных образцов оксидирующей пастой улучшается адгезия ЛКП к головкам крепежа и к сплаву Д16-АТ (Ан.Окс.нхр).

Изучено влияние местного химического оксидирования на адгезию ЛКП к поверхностям самолета после удаления старого ЛКП. После приме-

нения метиленхлоридных смывок на поверхности остаются следы смывок, которые необходимо удалять промывкой растворителями 645 или P-5. Последующее обезжиривание поверхности также не гарантирует хорошей адгезии ЛКП.

Применение местного химического оксидирования внешней поверхности самолетов непосредственно перед окраской позволило решить эту проблему, добиться хорошей адгезии ЛКП к обработанной поверхности (табл. 2).

### Заключение

Таким образом, применение местного химического оксидирования и комплексной технологии ремонта ЛКП на внешней поверхности изделий авиационной техники, включающей в себя различные методы удаления продуктов коррозии, оптимальную обработку поверхности химическими составами и нанесение высокоэффективных ЛКП, позволит значительно повысить надежность антикоррозионной защиты конструкций авиационной техники при ремонте изделий после эксплуатации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение. 1978. С. 281–282.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
4. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 152–158.
5. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 319–329.
6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В. и др. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
7. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
8. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
9. Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
10. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Тенденции развития в области конформных покрытий для влагозащиты и электроизоляции плат печатного монтажа и элементов радиоэлектронной аппаратуры //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 50–52.
11. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике //Российский химический журнал. 2008. Т. LI. №3. С. 30–44.
12. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
13. Кондрашов Э.К., Козлова А.А., Малова Н.Е. Исследование кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей алифатическими полиизоцианатами различных типов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 48–49.
14. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Оносова Л.А. Исследование процессов отверждения фторполимерных композиций //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №11. С. 23–27.
15. Семенова Л.В., Родина Н.Д., Нефедов Н.И. Влияние шероховатости систем лакокрасочных покрытий на эксплуатационные свойства самолетов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 37–40.
16. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Нанесение лакокрасочных покрытий методом «сырой по сырому» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 39–42.
17. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №8 Ст. 05 (viam-works.ru).