

Продолжение табл. 2

Показатели	Значения показателей связующих			
	ВСТ-1208	ВСТ-1211	ВСЭ-1212	ВСЭ-22
Предел прочности при растяжении σ_B , МПа	75	90	95	–
Модуль упругости при растяжении E , ГПа	3,2	3,6	3,7	–
Относительное удлинение при растяжении ϵ , %	2,8	3,2	3,0	–

Связующие-расплавы используют для получения волокнистых препрегов, обладающих повышенной податливостью и малой липкостью (при комнатной температуре). Разработанные связующие придают таким препрегам технологическую прочность в направлении, перпендикулярном оси ориентации волокон, что облегчает их раскрой и сборку пакетов перед формованием с применением средств механизации и автоматизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грэфф Г.* Пластмассовые композиты для космоса и авиации. URL: <http://www.newchemistry.ru>.
2. *Михайлин Ю.А.* Конструкционные полимерные композиционные материалы. С.-Пб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
3. *Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В.* // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 57–62.
4. *Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И., Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Платонов А.А.* Пленочные связующие для RFI-технологии // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 63–66.

*О.Б. ЗАСТРОГИНА, Н.И. ШВЕЦ,
В.И. ПОСТНОВ, Е.А. СЕРКОВА*

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ИНТЕРЬЕРА

Разработка фенолформальдегидных связующих традиционно занимает важное место в тематике лаборатории «Полимерные связующие для неметаллических материалов и специальные жидкости». В конце 50-х годов это было связано с необходимостью обеспечения внешней и внутренней тепловой защиты первого поколения ракетной техники. Фенолформальдегидные полимеры с их способностью образовывать под воздействием высокотемпературного газового потока прочный кокс как нельзя лучше подходили для применения в качестве матриц теплозащитных композиционных материалов для защиты внешней поверхности ракет и для изготовления деталей соплового тракта. В это время было разработано связующее ФН, а в середине 70-х годов – смола 2Ф и связующее РСФ-250,

материалы на основе которых до настоящего времени применяются в промышленности.

В конце 70-х–начале 80-х годов в связи с необходимостью решения задачи создания пожаробезопасных интерьеров пассажирских самолетов и вертолетов фенолформальдегидные полимеры снова оказались востребованными. Разработана серия связующих: БФОС, ПФП-4, ФП-520 и ФПР-520, на основе которых разработаны и внедрены в промышленность полимерсотопласты ПСП-1 и ПСП-2, стеклотекстолит СТ-520-15, микросферостеклотекстолиты МСТ-9П и МСТ-9ПГ, органопластик пониженной плотности Органит 15Т для звукопоглощающих конструкций интерьера, полимерные заполнители-сфероласты холодного отверждения ВПЗ-9 и ВПЗ-10, гелькоутное покрытие ГК-52, защищенные патентами РФ. Эти материалы и трехслойные сотовые панели на их основе соответствуют российским и международным стандартам по пожаробезопасности и применяются для отделки интерьеров самолетов Ил-96-300, Ту-204М, Бе-200 и гражданских вертолетов.

Производство современных пассажирских самолетов требует расширения ассортимента пожаробезопасных и малотоксичных полимерных материалов. Зарубежный и отечественный опыт применения для этих целей низкомолекулярных жидких фенольных олигомеров показал широкие возможности создания на их основе новых декоративно-отделочных материалов: листовых и слоистых стекло-, углепластиков и полимерных заполнителей-сфероластиков с пониженной горючестью и дымообразованием, а в последнее время и с пониженным тепловыделением при горении [1–4].

Скорость выделения тепла важна при прогнозировании развития пожара, особенно в замкнутых объемах, так как позволяет оценить такие показатели, как скорость распространения пламени по материалам, изменение размера очага пожара, повышение температуры в замкнутом пространстве, а следовательно, оценить допустимое время эвакуации, расход средств на тушение пожара.

Фирмами Cytec Engineered Materials, Hexcel, Borden, Bakelite разработан ряд связующих и препрегов на основе жидких фенольных олигомеров, применяющихся при изготовлении трехслойных сотовых панелей и монолитных стеклотекстолитов для интерьеров самолетов. Отличительной особенностью этих связующих является низкое содержание свободного фенола (4–5%), жизнеспособность, обеспечивающая получение препрегов со сроком хранения до 3 мес, и достаточно высокая скорость отверждения при умеренной температуре (до 140°C). Материалы на их основе отвечают требованиям FAR-25 и AP-25 – являются самозатухающими, слабодымящими и имеют тепловыделение при горении 20–40 кВт/м². Так, фенолформальдегидное связующее Sусom 799HE фирмы Cytec Engineered Materials обеспечивает получение сотовых панелей с тепловыделением 35 кВт/м².

Отечественный аналог – связующее ФП-520 и его модификация ФПР-520, обладая примерно такими же химико-технологическими свойствами, позволяют получать материалы с тепловыделением на уровне 65–50 кВт/м².

В последние годы ситуация с применением отечественных материалов существенно усложнилась в связи не столько с ужесточением требований, предъявляемых по пожаробезопасности, сколько с закрытием производства ряда ключевых компонентов негорючих материалов. При этом на российском рынке широко представлены импортные материалы такого назначения.

Фенолформальдегидное связующее для пожаробезопасных материалов интерьера

С целью снижения пожароопасности материалов на основе фенолформальдегидных смол, расширения сырьевой базы, исключаяющей применение остродефицитных, экологически опасных и импортных компонентов, а также расширения областей их применения были проведены исследования по созданию нового поколения фенольных связующих на основе жидких резольных фенолформальдегидных олигомеров, сочетающих высокую реакционную способность со стабильностью при хранении.

Установлено, что в результате направленной модификации жидкого резольного олигомера новолачными олигомерами при температуре, не превышающей 100–150°C, за счет взаимодействия исходных компонентов образуются сшитые полимеры, обладающие повышенной прочностью и низким тепловыделением при горении.

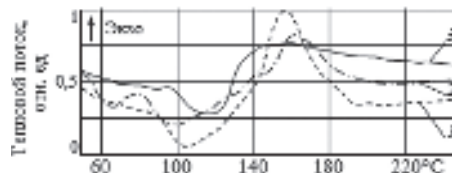
Таблица 1

Сравнительные характеристики связующих
для пожаробезопасных материалов интерьера

Показатели	Значения показателей для связующих			
	РС-Н (ВИАМ)	ФП-520 (ВИАМ)	Сусом 799HE (Cytec)	HexPly M41 (Hexcel)
Содержание свободного фенола, % (по массе)	5	5	4,0	—
Концентрация, % (по массе)	73–80	60	65	65
Время гелеобразования при 130 ± 1°C, мин	3–6	5	3	4–5
Жизнеспособность препрега, мес	6–10	3	1	1

Разработанное на основе проведенного исследования фенолформальдегидное связующее РС-Н представляет собой высококонцентрированный раствор жидких олигомеров резольного и новолачного типов в органическом растворителе, не содержащий антипиренов. Связующее РС-Н обладает комплексом физико-химических и технологических свойств на уровне зарубежных аналогов (типа Сусом 799HE и HexPly M 41) для самозатухающих, слабодымящих материалов интерьера (табл. 1).

Высокая реакционная способность исходных олигомеров обеспечивает сравнительно низкую температуру отверждения связующего (см. рисунок). Исследование режима отверждения связующих методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что процесс отверждения проходит в области температур



ДСК кривые процесса отверждения связующих с соотношением «резол:новоллак»: 1 : 0,5 (1), 1 : 0,75 (2), 1 : 1 (3) – при скорости повышения температуры 8°C/мин (атмосфера – воздух)

100–180°C с ярко выраженным максимумом при 155°C на кривых ДСК. Соотношение компонентов практически не влияет на температурный интервал отверждения.

Умеренная температура отверждения связующего РС-Н сочетается с высокой жизнеспособностью при хранении как связующего, так и препрега на его основе. Гарантийный срок хранения связующего РС-Н при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ не менее 3 мес, гарантийный срок хранения препрега (ткань Т-15(П)-76): 6–10 мес. За указанный период содержание растворимой смолы в препреге изменяется незначительно – с 99 до 97%, что указывает на его высокую стабильность.

Таблица 2

Влияние продолжительности хранения на физико-механические свойства стеклотекстолита ВПС-39П на основе связующего РС-Н

Продолжительность хранения препрега, мес	Концентрация, %, связующего РС-Н	Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа
0	78	521	271
	85	557	236
10	78	628	325
	85	573	250

Прочностные свойства стеклотекстолита, изготовленного из препрегов со сроком хранения 10 мес, находятся на уровне свойств исходного материала (табл. 2).

На основе связующего РС-Н разработан комплекс материалов, удовлетворяющих требованиям российских и международных стандартов по

Таблица 3

Физико-механические характеристики стеклотекстолита ВПС-39П и трехслойной сотовой панели на основе связующего РС-Н

Материал	Предел прочности, МПа			Тепло-выделение, кВт/м ² /кВт·мин/м ² *
	при трехточечном изгибе	при растяжении	при сжатии	
Стеклотекстолит (ткань Т-15(П)-76)	530	360	270	(20–35)/25
Трехслойная сотовая панель (соты ССП-1-3,5, h = 10 мм)	при отдире обшивки от сот, Н·м/м	при отрыве	при четырехточечном изгибе	33/10
	15,0	3,4	288	

* Максимальная скорость выделения тепла/суммарное количество тепла, выделенного за 2 мин.

пожаробезопасности, для интерьера пассажирских самолетов: полимерные наполнители-сферопласты горячего отверждения ВПЗ-16 и ВПЗ-16М, стеклотекстолит ВПС-39П, микросферостеклотекстолит МСТ-10П и технология совмещенного формования трехслойных сотовых панелей на основе перечисленных материалов с заделкой сот полимерным наполнителем-сферопластом.

По пожаробезопасности все разработанные материалы отвечают требованиям АП-25: являются трудностгорающими или самозатухающими, слабодымящими и имеют тепловыделение 20–35 кВт/м² (табл. 3).

Преимущества фенолформальдегидного связующего РС-Н (см. табл. 1):

- изготавливается на отечественном сырье;
- не содержит дефицитных и экологически опасных фосфорорганических антипиренов;
- гарантийный срок хранения 3 мес, препрега на основе ткани Т-15(П)-76 при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ – не менее 6 мес;
- физико-химические и технологические свойства на уровне зарубежных и российских аналогов;
- соответствие материалов на его основе нормам АП-25: II группа по горючести и дымообразованию; тепловыделение при горении 20–35 кВт/м².

***Быстроотверждаемое фенолформальдегидное связующее,
перерабатываемое по «crush core» технологии***

Изготовление панелей интерьера пассажирского самолета является длительным, энерго- и трудоемким процессом. В условиях крупносерийного изготовления летательных аппаратов возникает необходимость в производстве большого количества деталей, узлов и агрегатов для обеспечения процесса сборки.

Технология «crush core» является быстрым и экономичным процессом формования трехслойных сотовых панелей при умеренно высокой температуре (110–160°C), высоком давлении (до 2 МПа) и малом времени переработки (8–30 мин). Эта технология позволяет совместить преимущества вакуумного формования – способность изготавливать панели двойной кривизны, и прессового формования – формировать панели без использования расходных материалов [5].

Конструкция пресс-форм, применяемых в «crush core» технологии, позволяет производить формование панелей без предварительной выкладки препрега на форму благодаря использованию свойств тканых наполнителей препрегов вытягиваться в определенных направлениях. Это обстоятельство дает возможность загружать выложенный заранее технологический пакет в горячую пресс-форму и не тратить время на ее нагрев и охлаждение, а использование специальных связующих быстрого отверждения позволяет сократить продолжительность формования с нескольких часов до 15–30 мин.

Связующие для применения в «crush core» технологии должны отверждаться при 110–160°C в течение 15–30 мин и иметь регулируемую вязкость, обеспечивающую прочное сцепление обшивок с сотовым наполнителем и исключаящую вытекание связующего. Образующаяся после формования матрица должна обеспечивать материалу характеристики по пожаробезопасности, отвечающие требованиям АП-25 (табл. 4).

Таблица 4

**Сравнительные характеристики
быстроотверждаемых фенолформальдегидных связующих**

Связующее	Температура гелеобразования, °С	Время гелеобразования, мин	Тепловыделение трехслойных панелей, кВт/м ² / кВт·мин/м ²	Жизнеспособность препрега*, сут
Сycom 799HE (Cytec Engineered Materials)	120	45	30/23	10 (180)
Сycom 6250 (Cytec Engineered Materials)	120	7	55/70	15
Сycom 6825-1 (Cytec Engineered Materials)	120	7	20/20	10 (180)
HexPly M41(Hexcel)	140	2	20/20	30 (365)
PF811-44-50 (Gurit)	160	10	30/35	16 (180)
РС-Н (ВИАМ)	130 140	6 4	33/10	300

* В скобках – при температуре хранения 5°С.

Проведенная модификация связующего РС-Н позволила разработать быстроотверждаемое фенолформальдегидное связующее ВСФ-16М для получения изделий из трехслойных сотовых панелей по технологии «crush core».

Таблица 5

Технологические свойства фенолформальдегидных связующих

Показатели	Значения показателей для связующих	
	РС-Н	ВСФ-16М
Концентрация, %	73–80	72–80
Вязкость по ВЗ-246 (диаметр сопла 6 мм), с	11	22
Время гелеобразования при 130°С, мин	3–6	2
Жизнеспособность связующего, мес	≥3	4
Выход нерастворимого полимера, %	94,7*	93,8**

* Отверждение при 140°С, 3 ч.

** Отверждение при 140°С, 20 мин.

Для сокращения времени гелеобразования связующего, а также для обеспечения регулируемой вязкости и предотвращения вытекания связующего при загрузке препрега в нагретую оснастку, в его состав введены отвердитель и тиксотропная добавка.

Таблица 6

**Физико-механические свойства трехслойной сотовой панели
с обшивками на основе связующего ВСФ-16М**

Режим прессового формования	Прочность при отдире, Н · м/м	Предел прочности, МПа	
		при отрыве	при четырех- точечном изгибе
Нагрев до 140°C, выдержка 120 мин	12,5	1,91	219,0
Нагрев до 140°C, выдержка 20 мин	15,7	1,86	204,4

Равномерное распределение тиксотропной добавки достигается путем введения ее в связующее при механическом перемешивании и последующей обработке ультразвуком. При этом вязкость связующего повышается в два раза (табл. 5). Время гелеобразования не зависит от наличия в связующем тиксотропной добавки.

Отвердитель обеспечивает сокращение времени гелеобразования при сохранении жизнеспособности связующего при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 4 мес.

Оптимальным режимом отверждения разработанного быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М, максимально приближенным к температурно-временным параметрам технологии «crush core», является выдержка в течение 20 мин при 140°C. При таком режиме степень отверждения связующего составляет 95–97%, что должно обеспечить максимальную реализацию эксплуатационных свойств материала на его основе.

Таблица 7

**Сравнительные характеристики быстроотверждаемых фенолформальдегидных
связующих для материалов интерьера**

Показатели	Значения показателей для связующих		
	ВСФ-16М	HexPly M25	HexPly M41
Время гелеобразования при 130°C, мин	2	3–4	4–5
Жизнеспособность препрега, мес	10	1	1
Режим отверждения	140°C, 20 мин	135°C, 60 мин	140°C, 7 мин
Горючесть	Трудногорающий		
Дымообразование	Слабодымящий		
Тепловыделение, кВт/м ² /кВт · мин/м ²	21/5	52/12	20/20

Стеклотекстолит и трехслойная сотовая панель, изготовленные методом прессового формования по ускоренному режиму, по физико-механическим показателям и степени отверждения не уступают материалу, изготовленному методом прессового формования по обычному режиму (табл. 6).

Трехслойная сотовая панель на основе связующего ВСФ-16М, изготовленная по «crush core» технологии, удовлетворяет требования АП-25 по пожаробезопасности (трудногорящая, слабодымящая) и имеет тепловыделение ($21 \text{ кВт/м}^2/5 \text{ кВт} \cdot \text{мин/м}^2$) на уровне мировых аналогов (связующие HexPly M25 и HexPly M41 фирмы Hexcel) (табл. 7).

Таким образом, применение низкомолекулярных высокорекреационно-способных фенолформальдегидных олигомеров предоставляет широкие возможности для разработки связующих с заданными комплексом технологических характеристик, температурно-временными параметрами процесса переработки и, в конечном итоге, для получения функциональных материалов с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cytex Engineered Materials Inc. Selector Guide. 1995. 37 p.
2. Bakelite AG. Resin systems for fibre composites. 2004. P. 56–57.
3. Hexcel Composites Publication FTA 131a. 2002 (электронная версия).
4. Ciba Polymers. Structural Adhesives. Ciba-Geigy Corp. 1994 (рекламный проспект).
5. Advanced materials for aircraft interiors // High Performance Composites. 2006 (электронная версия).

Г.Ф. ЖЕЛЕЗИНА

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ОРГАНОПЛАСТИКОВ ПРИ УДАРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Известно, что арамидные органопластики как конструкционные материалы отличаются высокой стойкостью к ударным воздействиям, которые в процессе эксплуатации авиационной техники могут быть различных типов и степени интенсивности: от соударения с мелкими камнями и птицами при взлете и посадке до поражения осколками разрушенных механизмов и взрывных устройств в нештатной ситуации.

Требования к ударной стойкости элементов авиационных конструкций постоянно повышаются. Корпус газотурбинного двигателя согласно требованиям АП-23 должен удерживать лопатку вентилятора в случае ее разрушения в корневом сечении (ранее сертификационные испытания предусматривали отрыв надпочечной части лопатки). Перегородка кабины экипажа самолета в соответствии с АП-25 должна препятствовать проникновению пуль легкого ручного оружия и осколков взрывных устройств.

Для *конструкционных органопластиков*, используемых для изготовления легких прочных обшивок вертолетов, стойкость к ударным воздействиям является одной из наиболее важных характеристик в связи с необходимостью эксплуатации вертолетов в различных природных и техногенных условиях.