

кими и радиотехническими характеристиками, а также полностью исключить контакт работающих с токсичными связующими.

Наряду с изготовлением головных частей и антенных обтекателей пропиткой под давлением на основе полимеризационных связующих (эпоксидных, полиэфирных) в институте впервые в мире была разработана и внедрена технология изготовления крупногабаритных (до 2 м) изделий с использованием высокотемпературных поликонденсационных связующих (фенольных, кремнийорганических, полиимидных).

Большой комплекс работ выполнен по созданию пожаробезопасных стеклопластиков и трехслойных конструкций для интерьеров внутренней отделки салонов пассажирских самолетов, отвечающих современным требованиям. Эта задача была поставлена в связи с созданием в нашей стране широкофюзеляжных пассажирских самолетов, способных перевозить 350 и более пассажиров. После длительных исследований из легких полимеров был создан интерьер для первого российского аэробуса Ил-86, отвечающий требованиям прочности и пожаробезопасности.

В последние годы, благодаря усилиям сотрудников института, созданы новые материалы с улучшенными по всем показателям (прочности, горючести, технологичности и внешнему виду) характеристиками, что позволило рекомендовать их не только для интерьеров самолетов, но и для отделки салонов различных транспортных средств, а также в строительстве.

По своим свойствам разработанные в ВИАМ стеклопластики находятся на уровне зарубежных аналогов, а стеклопластики на основе полых волокон – высокотермостойкие микросферотекстолиты – не имеют аналогов за рубежом. Применение таких материалов позволило обеспечить требуемые характеристики изделий авиационной и ракетно-космической техники.

Хотя в последнее время широко ведутся работы по созданию и применению композиционных материалов на других наполнителях (углеродных, органических), еще многие годы стеклопластики благодаря своей низкой стоимости и широкой сырьевой и производственной базе будут занимать ведущее место по объему применения в промышленности среди композиционных материалов. Стеклопластики также широко используются в составе гибридных композиционных материалов в сочетании с углеродными органоэластиками.

*Р.Р. МУХАМЕТОВ, К.Р. АХМАДИЕВА,  
М.А. КИМ, А.Н. БАБИН*

### **РАСПЛАВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПКМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Производство высококачественных деталей из композитов конструкционного назначения включает в себя автоклавное прессование – дорогостоящий и трудоемкий технологический процесс. Для снижения затрат проводится поиск альтернативных технологий, обеспечивающих получение композитов с высокими удельными характеристиками [1]. Использование безавтоклавных технологий позволяет повысить технологичность и исключить большинство вспомогательных операций. К числу приоритетных альтернативных технологий, с помощью которых можно получить композиты с высоким уровнем упруго-прочностных

свойств, относятся методы пропитки под давлением, пропитка с использованием пленочного связующего и препреговая технология с использованием связующих-расплавов. Данные методы в настоящее время широко применяются в авиастроении. Для получения качественных изделий требуются смолы (связующие), отвечающие комплексу эксплуатационных и технологических свойств. Помимо обеспечения требуемых реологических свойств, при разработке матриц для композиционного материала (КМ) учитывается сложный комплекс требований: высокая термостойкость и упруго-прочностные свойства, низкое водопоглощение, огнестойкость и др. [2]. Таким образом, разработка новых связующих для перспективных методов изготовления ПКМ является актуальной задачей, решение которой позволит получать композиты, отвечающие самым высоким требованиям к современным конструкционным пластикам.

### *Связующие для безавтоклавных технологий*

За рубежом метод пропитки под давлением известен как RTM-технология (Resin Transfer Molding), а его разновидность, когда дополнительно используется вакуумирование пропитываемого пакета-заготовки, – метод VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding). К безавтоклавным методам относят также RFI-технология (Resin Film Infusion), т.е. пропитку сухого пакета наполнителя пленочным связующим. Данные методы альтернативны автоклавному формованию и характеризуются экологической чистотой, повышенной производительностью и выпуском высококачественной продукции. Связующие, используемые в методах пропитки под давлением, должны удовлетворять ряду специфических требований. Состав связующего подбирается таким образом, чтобы отверждение прошло в минимальные сроки, без саморазогрева, вызывающего дефекты и деформацию изделия. Особенно важным требованием является обеспечение оптимальных реологических свойств связующего, позволяющих эффективно с помощью инъекции подавать смолу в форму, а также сохранение требуемой вязкости в ходе пропитки пакета. Разработаны состав и способ получения серии полимерных связующих, перерабатываемых по RTM- и RFI-технологиям. Для получения связующих с рабочей температурой до 120°C были использованы низковязкие эпоксидные смолы, активные разбавители и эвтектические смеси отвердителей (связующие ВСЭ-15 и ВСЭ-21). Изготовление связующих с рабочей температурой КМ до 170°C стало возможным с использованием триазин- и имидсодержащих олигомеров, образующих в процессе отверждения густосетчатые структуры с высоким уровнем межмолекулярных связей

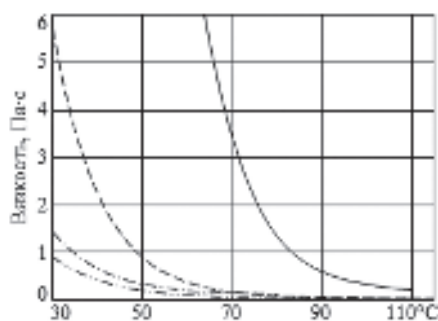


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости RTM-связующих: эпоксидных ВСЭ-15 (---) и ВСЭ-21 (- · - · -), полициануратного ВСТ-1210 (- · - · -) и эпоксид-бис-малеинимидного ВСЭ-17 (—)

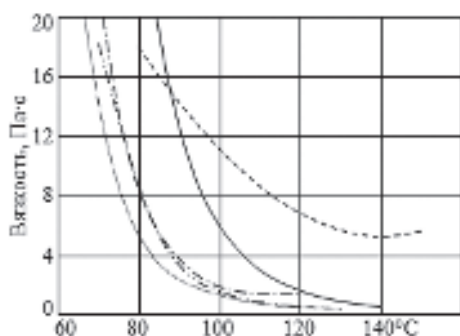


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости расплавных связующих: эпоксидных ВСТ-1211 (· · · ·), ВСТ-20 (· · · ·) и ВСТ-1212 (— — —), полициануратного ВСТ-1208 (—) и эпокси-бис-малеинимидного ВСТ-19 (— · · —)

(связующие ВСТ-1210 и ВСТ-17). Разработанные RTM-связующие в процессе переработки обладают вязкостью не более  $0,5 \text{ Па} \cdot \text{с}$  (рис. 1) и обеспечивают сохранение требуемых реологических свойств на протяжении цикла инъекции и пропитки пакета волокнистого наполнителя [3]. Использование низковязких составов позволяет добиться хорошей смачиваемости волокон, что, в свою очередь, способствует снижению или полному исключению пористости и повышению монолитности материала.

Пленочные связующие для RFI-технологии должны удовлетворять оптимальному комплексу требований, предъявляемых к расплавному связующим: жизнеспособность за весь период хранения, пропитываемость и смачиваемость волокнистого наполнителя, скорость и температура отверждения. Технология RFI должна позволять получать пленки наливом или экструдированием расплава связующего на подложку, обеспечивать процесс выкладки пленки связующего на пресс-форме, значительно снижать вязкость связующего при повышении температуры. Разработаны состав и способ получения эпоксидного RFI-связующего ВСТ-20 с рабочей температурой до  $120^\circ\text{C}$  (рис. 2). Пленочные связующие с рабочей температурой до  $170^\circ\text{C}$  получены на основе эпоксиимидных и триазинсодержащих олигомеров (связующие ВСТ-19 и ВСТ-1208). Для получения пленкообразующих связующих-расплавов, обладающих повышенной жесткостью, водо- и теплостойкостью в отвержденном состоянии, в качестве полимерного загустителя были использованы жесткоцепные термопласты — полисульфоны с различными концевыми функциональными группами. Эластифицированные связующие в отвержденном состоянии представляют собой гетерогенные композиции матричной структуры с включениями частиц коллоидных размеров, диспергированных в густосетчатой структуре стеклообразной матрицы [4]. Эластичная дисперсная фаза с частицами полисульфонов, изменяя характер разрушения матриц, способствует резкому возрастанию показателей трещиностойкости и вязкости разрушения отвержденного связующего.

Использование современных методов термического (ДСК, ДТА, ТМА, СТА), хроматографического (ГХ, ПГХ, ВЭЖХ) и спектрального (ИК) анализа позволило определить оптимальный режим отверждения связующих и обеспечить реализацию высоких эксплуатационных характеристик полимерных матриц (табл. 1).

На основе разработанных связующих методами RTM, VARTM, RFI изготовлены угле-, стекло- и органопластики, сохраняющие при температуре эксплуатации свои упруго-прочностные свойства до 90%.

Таблица 1

## Физико-химические и упруго-прочностные свойства RTM-связующих

Показатели	Значения показателей при технологии изготовления КМ					
	VARTM		RTM		RFI	
	на основе связующих					
	ВСЭ-21	ВСЭ-15	ВСТ-1210	ВСЭ-17	ВСЭ-19	ВСЭ-20
Внешний вид, цвет	Низковязкая смола коричневого цвета	Низковязкая смола коричневого цвета	Прозрачная текучая смола желтого цвета	Вязкая смола красно-коричневого цвета	Высоковязкая смола светло-коричневого цвета	Вязкая смола коричневого цвета
Время желатинизации при температуре, °С/мин	120/20		180/30	145/60	120/15	145/38
Вязкость при температуре, °С/Па·с	60/0,15	60/0,40	70/0,50	105/0,32	95/0,50	100/2,0
Жизнеспособность при 20°С, сут	2		180	14	180	15
Температура стеклования $T_c$ , °С	170	180	240	200	230	170
Температура стеклования $T_c$ полимерной матрицы после полного влагонасыщения, °С	155	160	235	179	215	132
Водопоглощение отвержденного связующего, %	1,1	0,8	0,2	1,2	1,2	2,0
Плотность отвержденного связующего, г/см <sup>3</sup>	1,25		1,21	1,30	1,25	1,31
Предел прочности при растяжении $\sigma_B$ , МПа	75	84	70	50	50	93
Модуль упругости при растяжении $E$ , ГПа	3,4	4,1	3,0	3,4	3,2	3,8
Относительное удлинение при растяжении $\epsilon$ , %	2,5	2,29	2,5	1,5	2,2	2,6

**Расплавные связующие для изготовления КМ  
по препреговой технологии**

Использование инертных растворителей в составе полимерных связующих сопряжено с необходимостью их удаления, что требует дополнительных затрат энергии на сушку полуфабрикатов, ухудшает условия труда, создает взрыво- и пожароопасные ситуации, поэтому в последнее время наметилась тенденция к переходу от связующих растворов к связующим расплавам. Связующие-расплавы могут быть использованы непосредственно для получения волокнистых препрегов пропиткой наполнителя из расплава или для получения связующих в виде тонкой пленки. Связующие, используемые в данной технологии, должны характеризоваться определенными реологическими свойствами – минимальное значение вязкости связующего при нагревании должно быть в интервале 5–10 Па·с. Разработаны расплавные связующие (см. рис. 2), используемые непосредственно для получения препрегов пропиткой наполнителей из расплава или для получения пленок. Композиционные материалы на основе этих связующих могут эксплуатироваться при температуре от 120 до 150°C. Реологические характеристики связующих представлены на рис. 2, физико-химические – в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-химические и упруго-прочностные свойства  
расплавных препреговых связующих**

Показатели	Значения показателей связующих			
	ВСТ-1208	ВСТ-1211	ВСЭ-1212	ВСЭ-22
Внешний вид, цвет	Прозрачная высоковязкая смола желтого цвета	Однородная высоковязкая смола коричневого цвета	Высоковязкая смола коричневого цвета	Высоковязкая смола светло-желтого цвета
Время желатинизации при температуре, °С/ мин	140/25	150/30	145/35	145/50
Кажущаяся вязкость при температуре, °С/Па·с	80/30	60/30	100/15	70/40
Жизнеспособность при 20°C, сут	90	21	14	60
Температура стеклования $T_c$ , °С	240	210	187	172
Температура стеклования $T_c$ полимерной матрицы после полного влагонасыщения, °С	235	190	173	157
Водопоглощение отвержденного связующего, %	0,20	1,0	1,24	0,92
Плотность отвержденного связующего, г/см <sup>3</sup>	1,21	1,28	1,30	1,22

Продолжение табл. 2

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