

УДК 667.621

Р.Р. Мухаметов¹, А.П. Петрова¹

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58

Рассмотрены свойства и области применения полимерных связующих различных классов: полиэфирных, циановых, эпоксивинилэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных, кремнийорганических, полиимидных. Показана связь между реологическими свойствами связующих и технологическими особенностями их переработки. Широкий ассортимент разработанных связующих обеспечивает применение всех технологий получения композиционных материалов: автоклавное формование по препреговой технологии, пропитку под давлением (RTM), вакуумно-инфузионный метод (VaRTM), пропитку с использованием пленочного связующего (RFI).

Ключевые слова: связующее, расплавное связующее, растворное связующее, полиэфирное связующее, эпоксидное связующее, фенолформальдегидное связующее, технологии переработки связующих.

R.R. Mukhametov¹, A.P. Petrova¹

THERMOSETTING BINDERS FOR POLYMER COMPOSITES (review)

The properties and fields of application of polymeric binders of various classes: polyester, cyan, epoxy vinyl ester, epoxy, phenol formaldehyde, organosilicon, polyimide are considered. The relationship between the rheological properties of the binders and the technological characteristics of their processing is shown. A wide range of developed binders provides the use of all technologies for the production of composite materials: autoclave molding using the prepreg technology, resin transfer molding (RTM), vacuum assisted resin transfer molding (VaRTM), resin film infusion (RFI).

Keywords: binder, melt binder, binder solution, polyester binder, epoxy binder, phenol formaldehyde binder, binder processing technologies.

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

Введение

В современном авиастроении широко применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ) во всех элементах техники – как в основных несущих конструкциях, так и в материалах интерьера салонов самолетов. Такое многообразие ПКМ, необходимых для применения в современных изделиях, привело к созданию материалов с использованием различных классов химических соединений.

Как известно, ПКМ состоят из связующего и волокнистого наполнителя. Жесткость ПКМ обеспечивается использованием высокопрочных угле-, стекло- или органических наполнителей, а монолитность, равномерное распределение нагрузки, защита от атмосферного и химического агрессивного воздействия определяется полимерными связующими. Именно связующее заполняет пространство между волокнами наполнителя, создавая монолитный композиционный материал и оказывая решающее влияние на его эксплуатационные характеристики.

Первая отрасль промышленности, в которой стали широко использоваться ПКМ, – аэрокосмическая. Основаниями для применения ПКМ явились их

высокая прочность, низкая плотность, долговечность и высокая коррозионная стойкость по сравнению с металлами. Однако для изготовления изделий из ПКМ требуются большие энергозатраты и использование специального дорогостоящего оборудования, что ограничивало их применение в других отраслях, хотя за рубежом (США, Германия, Канада, Япония, Китай и др. страны) производились и довольно широко применялись ПКМ разного назначения.

За последние годы благодаря различным технологическим программам развития композиционных материалов и соответствующих технологий, реализуемым в Российской Федерации [1, 2], ситуация значительно изменилась. Проводимые обширные работы по разработке новых материалов и технологий производства изделий из них привели к активному применению ПКМ в энергетике, машино- и судостроении, а также в строительной индустрии для восстановления, защиты и усиления несущих конструкций; производства плит, армированных композитной арматурой; сооружения быстровозводимых арочных мостов и др.

Объекты исследования

В данной статье рассмотрены свойства, особенности и области применения связующих различных классов: полиэфирных, эпоксивинилэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных, кремнийорганических, полиимидных и др.

Полиэфирные и эпоксивинилэфирные связующие

Связующие на основе ненасыщенных полиэфирных смол являются одними из наиболее широко используемых матриц для стеклопластиков, применяемых в гражданских отраслях промышленности. Это объясняется тем, что они являются дешевыми и доступными материалами и обладают хорошими технологическими свойствами [3–5].

Молекулы ненасыщенных полиэфиров содержат реакционноспособную двойную связь $-R-CH=CH-R-$, поэтому для их отверждения в состав связующих часто в качестве инициаторов добавляют пероксиды – например, гидропероксид кумола, бензоилпероксид и др. Отвержденные полиэфирные смолы отличаются высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, отличными диэлектрическими свойствами, а также высокой химической стойкостью и биологической безопасностью в процессе эксплуатации. Некоторые механические свойства полимерных композитов на основе полиэфирных смол и стеклотканей приближаются к свойствам конструкционных сталей или даже превышают их.

Технология изготовления изделий из полиэфирных смол проста и доступна по цене благодаря возможности отверждения полиэфирных смол при комнатной температуре. Поэтому для изготовления изделий не требуются ни сложное громоздкое дорогостоящее оборудование, ни повышенная температура, что позволяет быстро внедрить в производство даже крупногабаритные изделия.

Отрицательными сторонами полиэфирных связующих являются: плохая адгезия к наполнителю и низкая способность противостоять растягивающим и изгибающим нагрузкам, что приводит к образованию микротрещин в готовом изделии; высокий уровень влагонасыщения; сильная усадка

отвержденных материалов; могут применяться при создании ПКМ только на основе стеклонаполнителей; достаточно высокая токсичность; пожаро- и взрывоопасность ввиду того, что отверждение протекает в результате сополимеризации ненасыщенного полиэфира с жидким мономером (как правило, высокотоксичным и горючим стиролом или метилметакрилатом) под действием высокоактивных инициаторов и ускорителей (пероксиды и гидропероксиды органических и неорганических соединений), которые также относятся к числу токсичных и взрывоопасных веществ.

Связующие на основе эпоксивиниловых олигомеров обладают преимуществами как эпоксидных, так и полиэфирных материалов. Для них характерны такие исключительные свойства, как коррозионная и химическая стойкость при воздействии различных агрессивных сред и воды. Различия в химической устойчивости полиэфирных и эпоксивинилэфирных связующих объясняются тем, что в эпоксивинилэфирных системах воздействию агрессивных сред подвержены только концевые двойные связи, сама же матрица отвержденного связующего при этом не затрагивается. В полиэфирных связующих при действии агрессивной среды разрушаются двойные связи, образующие полимерную матрицу отвержденного связующего, что в итоге приводит к ее разрушению [3].

Спектр доступных эпоксивинилэфирных материалов, отвердителей (инициаторов полимеризации), активных разбавителей, катализаторов и ингибиторов полимеризации, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других модификаторов полимерных композиций обеспечивает множество возможных комбинаций при создании связующего. Разработка оптимальной для конкретного применения матрицы ограничена не столько возможностями современной химии высокомолекулярных соединений, сколько наличием определенного комплекса требований к свойствам связующего.

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны связующие: полиэфирное ВСП-47 и эпоксивинилэфирные ВСВ-41, ВСВ-43 и ВСВ-46¹. Свойства эпоксивинилэфирных связующих ВСВ-41 и ВСВ-43 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства эпоксивинилэфирных связующих ВСВ-41 и ВСВ-43

Свойства	Значения свойств для связующего	
	ВСВ-41	ВСВ-43
Время гелеобразования связующего при температуре 40,0±2,0°C, мин (не менее)	20–40	10–30
Кажущаяся вязкость связующего при температуре 25,0±1,0°C, Па·с	0,2–0,4	0,3–0,6
Температура стеклования отвержденного связующего, °C (не менее)	80	100
Время сохранения кажущейся вязкости связующего при температуре 25,0±1,0°C ниже 1 Па·с, мин (не менее)	140	170
Плотность, г/см ³	1,15	1,17
Предел прочности при статическом изгибе при 20°C, МПа	115	120
Модуль упругости при статическом изгибе при 20°C, ГПа	3,2	3,3

¹ Разработаны к.х.н. А.И. Ткачуком.

Свойства эпоксидных связующих растворного типа, широко применяемых в настоящее время для препрегово-автоклавной технологии

Связующее	Температура стеклования, °С	Температура отверждения, °С
ЭДТ-69Н	125	90–140
УП-2227	210	150–175
ВС-2526 (ВС-2526К)	210	160–175
ЭНФБ-2М	209	100–160

Эпоксивинилэфирные связующие ВСВ-41 и ВСВ-43 использованы при изготовлении шпунтовых ограждений и опор арочных элементов и профилированного настила быстровозводимого арочного моста из полимерных композитов в поселке Языково Ульяновской области, пригодного для проезда по нему автомобильного транспорта. На основе связующих разработаны и паспортизированы углепластик ВКУ-51 и стеклопластики ВПС-58 и ВПС-60Р. Связующие ВСВ-41 и ВСВ-43 имеют близкие значения механических свойств, однако у связующего ВСВ-43 более высокая температура стеклования. Связующее ВСВ-41 характеризуется меньшим временем формообразования по сравнению со связующим ВСВ-43, а ПКМ на его основе могут эксплуатироваться в интервале температур от -45 до +60°С [5].

Эпоксидные связующие

В настоящее время наиболее востребованными остаются эпоксидные связующие. Их применяют для получения всех типов ПКМ – стекло-, угле-, органопластиков и гибридных материалов. Для эпоксидных связующих характерны высокие адгезионные свойства и прочностные характеристики, отсутствие объемной усадки при отверждении, повышенное сопротивление усталости, способность выдерживать циклические нагрузки и сопротивление к образованию микротрещин, устойчивость при воздействии влаги и др. Первые эпоксидные связующие представляли собой растворы в органических растворителях с концентрацией нелетучих веществ от 50 до 70% (по массе). До настоящего времени находят применение эпоксидные связующие растворного типа – ЭДТ-69Н, УП-2227, ВС-2526,

ВС-2526К, ЭНФБ-2М, различные ПКМ на основе которых (угле-, стекло- и органопластики) успешно эксплуатируются в различных типах летательных аппаратов [7, 8].

Свойства связующих представлены в табл. 2 [9–11].

За последнее время во ФГУП «ВИАМ» разработаны эпоксидные связующие, перерабатываемые по традиционной препрегово-автоклавной технологии, – ВСЭ-37, не поддерживающее горение, и ВСЭ-36, рекомендованное для изготовления полимерных оснасток, с рабочей температурой до 200°С.

При всех положительных свойствах ПКМ, получаемых с применением автоклавной технологии изготовления, наиболее широко применяемой в настоящее время в авиастроении, она характеризуется большой трудо- и энергоемкостью, а также высокой стоимостью оборудования. Кроме того, автоклавное прессование – дорогостоящий технологический процесс, в связи с чем активно проводились работы по поиску альтернативных технологий и созданию новых связующих, не содержащих в своем составе органических растворителей [9–11]. К числу приоритетных альтернативных технологий относятся: препреговая технология с использованием связующих в виде расплавов, способ пропитки под давлением и пропитка с использованием связующего в форме пленки. Переход на расплавные технологии способствует соблюдению принципов «зеленой» химии.

Свойства эпоксидных связующих, не содержащих в своем составе растворителей и перерабатываемых по препреговой технологии, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства связующих расплавного типа для получения ПКМ по препреговой технологии*

Связующее	Температура стеклования, °С	Температура отверждения, °С	Применение	Срок хранения
ВСЭ-1212	187	160–180	Особо ответственные конструкции класса А для эксплуатации при 120–150°С	14 дней – при комнатной температуре, длительно – при -18°С
ВСП-3М	180	150–175	Слабо- и средненагруженные конструкции	90 дней – при комнатной температуре
ВСЭ-22	167	120–180	Для вакуумного формования ПКМ с рабочей температурой до 100°С	60 дней – при комнатной температуре, длительно – при -18°С

* Цикл полимеризации 6 ч, относительное удлинение при растяжении отвержденного связующего 3,5–4%.

Таблица 4

Физико-химические и упруго-прочностные свойства связующих, используемых для получения ПКМ по технологиям жидкостного формования

Свойства	Значения свойств при технологии изготовления ПКМ					
	VaRTM		RTM		RFI	
	на основе связующих					
	BCЭ-21	BCЭ-15	BCT-1210	BCЭ-17	BCЭ-19	BCЭ-20
Внешний вид, цвет	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, °С	170	180	240	200	230	170
Температура стеклования полимерной матрицы после полного влагонасыщения, °С	155	160	235	179	215	132
Водопоглощение отвержденного связующего, % (по массе)	1,1	0,8	0,2	1,2	1,2	2,0
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,25		1,21	1,30	1,25	1,31
Предел прочности при растяжении, МПа	75	84	70	50	50	93
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,4	4,1	3,0	3,4	3,2	3,8
Относительное удлинение при растяжении, %	2,5	2,29	2,5	1,5	2,2	2,6

Разработаны также эпоксидные связующие BCЭ-34 и BCЭ-40, предназначенные для переработки с применением препрегово-вакуумной технологии и рекомендованные для массового потребления в гражданских секторах экономики.

При создании альтернативных автоклавному способов получения ПКМ разработана технология пропитки под давлением (RTM-технология). Перерабатываемые по этой технологии связующие должны удовлетворять ряду специфических требований, что достигается за счет их состава – минимальная продолжительность отверждения и отсутствие саморазогрева, вызывающего дефекты и деформацию изделия. Критичными также являются требования оптимальных реологических характеристик связующего, позволяющих эффективно подавать его в форму путем инъекции, и сохранения требуемой вязкости в процессе пропитки пакета ПКМ [12–17].

Свойства некоторых эпоксидных связующих, перерабатываемых по RTM-технологии, представлены в табл. 4.

При применении технологии вакуумной инфузии (Vacuum Infusion) или VaRTM используют связующие с относительно низкими значениями вязкости при температурах пропитки, при этом оптимальное значение вязкости связующего должно гарантировать как удаление растворенных в связующем легколетучих низкомолекулярных примесей (газов, влаги), так и полную пропитку волокнистого наполнителя до момента достижения точки гелеобразования.

Для получения ПКМ по этой технологии разработаны связующие BCЭ-21, BCЭ-28, BCЭ-30, BCЭ-33 и BCЭ-38², которые способны к быстрому отверждению при умеренных температурах, при этом обеспечивают формирование ПКМ конструкционного назначения. Двухкомпонентные связующие BCЭ-38 и BCЭ-30 способны к формованию при комнатной температуре, а одноупаковочное связующее BCЭ-33 – при повышенной температуре.

Эпоксидное связующее BCЭ-39 позволяет получить ПКМ с пониженной горючестью,

² Разработаны Я.М. Гуревичем.

Свойства связующих для получения конструкционных ПКМ способом вакуумной инфузии

Связующее	Температура стеклования	Температура отверждения	Температура пропитки	Продолжительность отверждения, ч	Рабочая температура, °С
	°С				
ВСЭ-33	180	90–180	Комнатная	4	120
ВСЭ-21	170	100–150	60	6	100
ВСЭ-28	92	90	Комнатная	4	80

предназначенные для изготовления электроизолирующих стяжек соединительных элементов линий электропередач по технологии пултрузии.

Свойства некоторых связующих приведены в табл. 5.

Примером пленочного связующего является связующее ВСЭ-20, свойства которого приведены в табл. 4, а также далее [17]:

Температура стеклования, °С	175
Время гелеобразования при 145°С, мин	38
Температура, °С:	
отверждения	140–180
пропитки	105
Цикл полимеризации, ч	6
Свойства отвержденного связующего:	
влажносодержание, % (по массе)	2,0
прочность при растяжении, МПа	93
модуль упругости при растяжении, ГПа	3,8
удлинение при растяжении, %	2,6
прочность при статическом изгибе, МПа	156
модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	3,4
Срок хранения пленки	14 дней при 20±2°С, длительно – при -18°С

Эпоксидные клеевые связующие относятся к связующим расплавленного типа. К клеевым связующим предъявляют определенные требования по реологическим свойствам – динамической вязкости при температуре переработки, значения которой составляют в зависимости от марки связующего от 25 до 120 Па·с [18].

Клеевые связующие марок ВСК³ используются в основном для получения препрегов, которые применяются при изготовлении деталей и агрегатов из ПКМ слоистой и сотовой конструкции. Особенно эффективно применение клеевых препрегов при изготовлении сотовых конструкций с обшивками из ПКМ. В этом случае формирование обшивки из ПКМ и приклеивание ее к сотовому наполнителю происходят одновременно, благодаря чему сокращается процесс за счет исключения ряда технологических операций и упрощается технология изготовления сложных конструктивных элементов.

Свойства связующих характеризуются прочностными характеристиками клеевых соединений, которые представлены в табл. 6.

Для клеевых связующих характерно низкое содержание летучих продуктов – не более 2,0% (по массе), по внешнему виду они представляют собой однородную пластичную массу. Температура стеклования связующих составляет от 140 до

Таблица 6

Прочностные характеристики клеевых соединений на основе клеевых связующих (склеиваемый материал – алюминиевый сплав Д16-АТ Ан.Окс.хром)

Связующее	Нормативная документация	τ_b , МПа, при температуре испытания, °С (не менее)						Температура отверждения, °С
		20	80	120	150	170	180	
ВСК-14-1	ТУ1-595-14-1034-2008	19,6	19,6	–	–	–	–	125
ВСК-14-1с	То же	19,6	19,6	–	–	–	–	140
ВСК-14-2	«-»	34,4	–	–	17,6	–	–	175
ВСК-14-2м	«-»	19,6	–	–	19,6	–	–	175
ВСК-14-2мР	ТУ1-595-12-1475-2014	20,0	–	20,0	–	–	–	175
ВСК-14-3	ТУ1-595-14-1200-2011	14,7	–	–	14,7	–	–	175
ВСК-14-4	ТУ1-595-14-1034-2008	17,6	–	–	–	17,6	–	175
ВСК-14-4м	То же	17,6	–	–	–	17,6	–	175
ВСК-14-5м	ТУ1-595-14-1307-2012	17,6	–	–	17,6	–	–	155
ВСК-14-6	ТУ1-595-14-1423-2014	24,0	17,0	–	–	–	–	130
ВСК-50	ТУ1-595-11-1691-2017	20,0	–	–	–	–	18	175

³ Разработаны Н.Ф. Лукиной и Л.А. Дементьевой.

205°C в зависимости от состава. Связующее ВСК-14-6 в отвержденном виде является самозатухающим и используется в клеевых препрегах для получения ПКМ с пониженной горючестью.

Таким образом, в настоящее время разработан достаточно широкий ассортимент эпоксидных связующих, которые могут применяться для получения ПКМ по различным технологиям.

Фенолформальдегидные связующие

Фенолформальдегидные связующие используются в составе материалов как конструкционного, так и теплозащитного назначения. Для них характерны следующие свойства: склонность к образованию при пиролизе коксового остатка, огнестойкость, пониженное дымовыделение при нагревании и др. При этом они являются доступными, имеют приемлемую, пониженную по сравнению с другими олигомерами, стоимость.

Способность к образованию коксового остатка под воздействием высокой температуры определяет повышенный интерес к фенолформальдегидным связующим как основе пожаробезопасных материалов для интерьера транспортных средств различных типов.

Первые фенолформальдегидные связующие использовались в качестве матриц теплозащитных материалов для защиты внешней поверхности ракет и для изготовления деталей соплового тракта. Для этих целей разработано связующее ФН, а позднее – связующее РСФ-250, которые до настоящего времени применяются в промышленности [19].

В конце 70-х начале 80-х годов прошлого века фенолформальдегидные связующие снова оказались востребованными в связи с необходимостью создания пожаробезопасного интерьера пассажирских самолетов и вертолетов. Для этих целей разработаны связующие БФОС, ПФП-4, ФП-250 и ФПР-520; с их использованием получены полимерсотопласты, стеклотекстолиты, микроферротекстолиты, органопластики, гелькоутное покрытие. Эти материалы соответствуют российским и международным стандартам по пожаробезопасности, поэтому нашли применение для отделки интерьеров самолетов и гражданских вертолетов.

В дальнейшем при разработке фенолформальдегидных связующих в их составе использовали жидкие резольные олигомеры, а также одновременно – олигомеры резольного и новолачного типов. Это направление позволило создать связующее РС-Н, образующее при отверждении шитые полимеры с повышенной прочностью и низким тепловыделением. Умеренная температура отверждения связующего РС-Н сочетается с его высокой жизнеспособностью – не менее 3 мес. Модификация связующего РС-Н⁴ позволила создать быстроотверждаемое фенолформальдегидное связующее ВСФ-16М для получения изделий из трехслойных составных панелей по технологии *crush core*. Некоторые технологические свойства связующих приведены в табл. 7.

Следует отметить, что по параметру тепловыделения не все материалы интерьера отечественных самолетов соответствуют современным требованиям авиационных норм АП-25 (п. 25.853) либо находятся на границе допустимого предела требований 65 кВт/м².

В связи с этим для снижения тепловыделения связующие ФП-520 и ФПР-520 модифицировали путем введения в их состав минерального дисперсного антипирена, разлагающегося под воздействием пламени с поглощением тепла и выделением негорючих продуктов. Проведенная модификация позволила снизить тепловыделение с 55–65 до 30 кВт/м².

При изготовлении полимерсотопластов типа ПСП, широко применяемых в производстве авиационной техники, используют фенолформальдегидное связующее БФОС, одним из компонентов которого является экологически опасный антипирен Фосполиол II. Проведена замена Фосполиола II в составе связующего БФОС на экологически безопасный антипирен российского производства фоспорен-3, что обеспечило получение полимерсотопласта, относящегося по дымовыделению к III классу (среднедымящий) вместо IV (существеннодымящий) [20–22].

С применением фенолформальдегидных связующих разработана серия материалов (полимерные наполнители – сферопласты ВПЗ-16 и ВПЗ-16М,

Таблица 7

Технологические свойства фенолформальдегидных связующих

Свойства	Значение свойств для связующего	
	РС-Н	ВСФ-16М
Концентрация, %	73–80	72–80
Вязкость по ВЗ-246 (диаметр сопла 6 мм), с	11	22
Время гелеобразования при 130°C, ч	3–6	2
Жизнеспособность связующего, мес	≥3	4
Выход нерастворимого полимера, %	97,4*	93,8**
* Отверждение при 140°C, 3 ч. ** Отверждение при 140°C, 20 мин.		

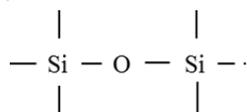
⁴ Разработано к.т.н. О.Б. Застрогиной.

стеклотекстолиты ВПС-39 и МСТ-10П и др.) для пожаробезопасных изделий интерьера с тепловыделением при горении 20–35 кВт/м².

Кремнийорганические связующие

Кремнийорганические связующие (силоксановые) отличаются сочетанием характеристик, определяющих их применение в составе ПКМ, в основном со стеклонаполнителями, в тех случаях когда требуются высокие теплостойкость и диэлектрические характеристики, атмосферостойкость и влагостойкость.

Силоксаны содержат атомы кремния, связанные кислородными мостиками:



Высокая термическая стойкость и стойкость к термоокислительной деструкции кремнийорганических связующих обусловлены высокой энергией связи Si–O, но в то же время ионный характер этой связи обуславливает слабое межмолекулярное взаимодействие и, как следствие этого, невысокую когезионную прочность отвержденного связующего. Разработан ряд кремнийорганических связующих: К-9-70 на основе твердого и жидкого олигометилфенилсилоксанов К-9 и К-9-0; безрастворное – ВСКО-27; поликарбосилановое – ПСКЗ-21М [23–25].

На основе связующего К-9-70⁵ созданы стеклопластики СК-9-70К и СК-9-70С, получаемые методом однократной пропитки стеклонаполнителя под давлением. Технологический цикл изготовления сокращен со 150 до 65 ч, при этом улучшены физико-механические характеристики по сравнению со стеклопластиком СК-9-ФА.

Связующее ВСКО-27, имеющее теплостойкость 300°C, рекомендовано для получения стеклопластиков конструкционного и радиотехнического назначения способом пропитки под давлением. Оно имеет ряд преимуществ по сравнению со связующим К-9-70:

ВСКО-27

Тип – безрастворное кремнийорганическое. Одноэтапный синтез – сокращение времени и расходов материалов на изготовление связующего. Уменьшение выбросов в атмосферу вредных веществ за счет меньшего содержания летучих соединений. Гарантийный срок хранения 3 мес (при увеличении температуры пропитки до 130°C срок хранения может быть увеличен до 6 мес).

К-9-70

Тип – безрастворное кремнийорганическое. Трехэтапный синтез – синтез смолы К-9, олигомера К-9-0, связующего К-9-70 (трудоемкое по изготовлению связующее, увеличенные материальные потери).

⁵ Выполнено Н.С. Китаевой.

⁶ Выполнено к.х.н. А.М. Шестаковым.

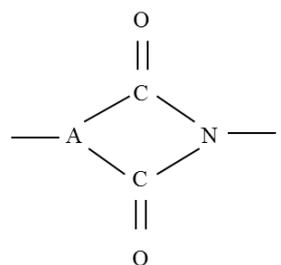
При нагревании (отверждении) в атмосферу выделяется часть активного разбавителя (олигомера К-9-0). Гарантийный срок хранения 1 мес.

Кремнийорганическое поликарбосилановое связующее ПСКЗ-21М имеет следующие свойства, в % (по массе): массовые доли нелетучих веществ 40–45, кремния 43–50, азота 5–8. Связующее ПСКЗ-21М⁶, обеспечивающее получение ПКМ с рабочей температурой до 1400°C, соответствует следующим показателям: отверждение протекает в бескислородной среде при температуре до 300°C; выход керамического остатка после пиролиза связующего при температуре до 800°C составляет 85%; керамический остаток после пиролиза кремнийорганического поликарбосиланового связующего содержит 3,5% диоксида кремния (SiO₂) и имеет аморфную структуру. Кремнийорганическое поликарбосилановое связующее ПСКЗ-21М обеспечивает рабочую температуру эксплуатации керамоматричного теплозащитного композиционного материала на его основе в диапазоне 350–1400°C.

Однако следует отметить, что связующие на основе кремнийорганических олигомеров имеют невысокую когезионную прочность, что в ряде случаев приводит к невысокой межслойной прочности стеклопластиков на их основе, ограничивающей их использование для изготовления изделий с сотовым наполнителем и на основе разреженных тканей [26].

Полиимидные и бисмалеинимидные связующие

Одним из важных классов термостойких связующих являются полиимиды и бисмалеинимиды, содержащие в основной или боковой цепи имидные циклы:



координирующиеся между собой в полимерной матрице, благодаря чему в отвержденном виде они имеют повышенную механическую прочность и термостойкость [4]. Наиболее перспективными являются термостойкие ароматические полиимиды, получаемые на основе тетракарбонных кислот, с пятичленными имидными циклами в основной цепи.

С применением полиимидов получают связующие и стеклопластики на их основе, предназначенные для длительной эксплуатации при температурах 250–400°C и более.

Таблица 8

Сравнительные свойства стеклопластиков СТП-97К и СТП-97с

Стеклопластик	Температура формования, °С	Пористость, %	$\sigma_{в.и}$	$\sigma_{в.}$	$\sigma_{в.сж}$	E , ГПа
			МПа			
СТП-97с	350	13–15	480	500	350	34,2
СТП-97К	170	4–6	450	490	400	30,0

Наиболее широко используются сетчатые полиимиды на основе бисмалеинимидов благодаря доступности исходных компонентов, легкости получения и переработки. Недостатком полиимидных связующих является высокая температура переработки, достигающая 350°С.

Проблема создания полиимидных связующих и материалов на их основе решалась совместно ФГУП «ВИАМ» и ОАО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова». В результате был синтезирован полиимид СП-97с, который обладает существенными преимуществами по теплостойкости по сравнению с известными эпоксидными и фенолформальдегидными олигомерами, в то время как его механические свойства находятся на уровне эпоксидных олигомеров. На основе этого связующего и стеклоткани Т-10-80 алюмоборсиликатного состава разработан стеклопластик СТП-97с, который обладает высокой механической прочностью вплоть до температуры 400°С: 500 МПа – при 20°С и 395 МПа – при 400°С.

Помимо конструкционных стеклопластиков разработан также стеклопластик электро- и радиотехнического назначения СТП-97сК [26]. Он рекомендован для изготовления деталей конструктивно-радиотехнического назначения (обтекатели, диэлектрические вставки и др.). В отличие от стеклопластика СТП-97с стеклопластик СТП-97сК имеет более высокие радиотехнические характеристики и меньшую плотность.

Полиимидные связующие в отвержденном виде обладают огнестойкостью, практически не выделяют дыма при воздействии пламени и по этим показателям превосходят все другие классы связующих [26]. Материалы на их основе выдерживают большее количество циклических воздействий температур от -130 до +400°С, воздействие вакуума 10^{-3} – 10^{-6} мм рт. ст. и температуры -130°С.

К числу недостатков связующего СП-97с относится высокая температура (350°С) его переработ-

ки. Температуру переработки удается снизить путем введения в состав связующего СП-97с продукта МФСН-А в количестве 3% (по массе). Связующему присвоена марка СП-97К. Стеклопластику на основе модифицированного связующего присвоена марка СТП-97К. Температуру отверждения связующего удалось снизить с 350 до 170°С.

Свойства стеклопластиков на модифицированном и немодифицированном связующих представлены в табл. 8.

Стеклопластик СТП-97К на модифицированном связующем имеет прочностные характеристики, находящиеся практически на уровне характеристик стеклопластика СТП-97с, при этом имеет более низкую пористость. Стеклопластик СТП-97К сохраняет на достаточно высоком уровне свои свойства при длительном воздействии температур 250–400°С, а также как при длительном, так и при циклическом нагружении. Вплоть до температуры 500°С стеклопластик сохраняет стабильные диэлектрические показатели, которые незначительно изменяются после длительного воздействия температуры 300°С.

Полиимидные связующие применяют также в составе углепластиков [27]. Для этих целей используют связующие: полиимидные СП-6, СП-97, АПИ-2 и АПИ-3, а также полиаминоимидное ПАИС-104 [28]. На основе связующего ПАИС-104 разработано модифицированное связующее ТП-80, которое работоспособно до температуры 300°С. Углепластики на основе бисмалеинимидных связующих работоспособны до температуры 200°С [29].

Наиболее перспективными для применения в составе ПКМ являются полиимидные полимеризующиеся связующие расплавленного типа, которые известны за рубежом как PMR-составы.

Свойства отечественного связующего этого типа ВС-51⁷ в сравнении со свойствами связующего СП-97с приведены в табл. 9 [30].

Таблица 9

Сравнение свойств связующих ВС-51 и СП-97с

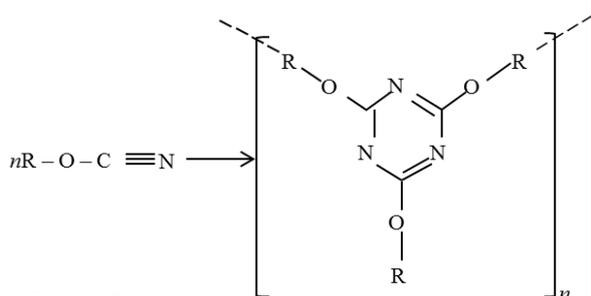
Свойства	Значения свойств для связующего	
	ВС-51	СП-97с
Тип связующего	Расплавное	Растворное
Концентрация связующего, %	98–100	60–65
Срок хранения связующего при температуре 25°С	Не менее 3 мес	До 3 мес
Конечная температура отверждения, °С	300	350
Температура стеклования отвержденной полимерной матрицы, °С	363	–
Температура стеклования углепластиков, °С	377	330–350
Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции, °С	514	<500

⁷ Разработано К.Р. Ахмадиевой и М.А. Жариновым.

Преимущества связующего ВС-51 перед другими полиимидными связующими заключаются в более высоких физико-механических свойствах отвержденного связующего, низкой пористости и относительно невысокой стоимости по сравнению с другими полиимидными связующими.

Полициануратные связующие

Одним из перспективных путей создания терлостойких связующих для ПКМ с рабочей температурой >150°C является использование в качестве их основы полициануратных олигомеров, содержащих в качестве узлов полимерной сетки термостойкие ароматические S-триазиновые гетероциклы:



На основе бис-цианового эфира разработано связующее ВСТ-1210⁸, используемое для получения ПКМ способом пропитки под давлением. Далее приведены свойства связующего [31, 32]:

Внешний вид, цвет	Прозрачная текучая смола желтого цвета
Время желатинизации при температуре, °С/мин	180/30
Вязкость при 60°C, Па·с	0,20
Жизнеспособность при 20°C, сут	90
Температура стеклования, °С	240

Температура стеклования полимерной матрицы после полного влагонасыщения, °С	235
Водопоглощение отвержденного связующего, %	0,2
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,21
Предел прочности при растяжении, МПа	70
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,0
Относительное удлинение при растяжении, %	2,5

Отверждение олигоцианурата проходит при температуре от 160 до 200°C без выделения летучих продуктов, благодаря чему после отверждения образуется монолитная матрица. Полимерные композиционные материалы, полученные с применением циануратных связующих, сохраняют высокие физико-механические свойства при температуре 200°C.

Высокопрочные термостойкие матрицы для ПКМ получают на основе полициануратных связующих, модифицированных полиарилсульфонами. В отвержденном виде они обеспечивают ПКМ высокие деформационно-прочностные характеристики и рабочие температуры до 170°C. Разработаны модифицированные полициануратные связующие ВСК-1208 и ВСТ-1208, свойства которых приведены в табл. 10.

Связующее ВСТ-1208 перерабатывают по препреговой технологии из расплава, связующее ВСК-1208 – пленочное. Из данных, приведенных в табл. 10, следует, что в отвержденном виде связующие имеют высокую ударную вязкость [33].

Алюмофосфатные связующие

Алюмофосфатное связующее ВСАФ-35 разработано на основе гидроксида алюминия (производство ИК СО РАН) взамен ранее выпускавшегося и снятого с производства гидроксида алюминия Донецкого завода химреактивов (Украина). Данное

Таблица 10

Свойства отвержденных модифицированных полициануратных связующих

Свойства	Значения свойств для связующего	
	ВСК-1208	ВСТ-1208
Внешний вид, цвет	Высоковязкая смола светло-желтого цвета	Высоковязкая смола светло-зеленого цвета
Время желатинизации при температуре 150±2°C, мин	28	40
Вязкость при температуре, °С/Па·с	110/70	90/20
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	231	232
Температура стеклования после 7 ч кипячения в воде, °С	209	224
Влагонасыщение после 7 ч кипячения в воде, %	0,4238	0,3956
Влагонасыщение после 24 ч кипячения в воде, %	0,763	0,5227
Температура стеклования после 24 ч кипячения в воде, °С	197	213
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	3,02	18,6

⁸ Разработано к.х.н. Е.В. Долговой.

Физико-механические свойства связующего ВСАФ-35

Свойства	Значения свойств
Внешний вид	Вязкая однородная прозрачная бесцветная жидкость, не содержащая посторонних включений. Допускается опалесценция
рН водного раствора	0,8–1,2
Массовая доля нелетучих веществ, %	58,0–64,0
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре 20,0±0,5°С	150–280

связующее предназначено для изготовления стеклотекстолитовых изделий конструкционно-радиотехнического назначения с рабочей температурой 600–1000°С. Свойства связующего ВСАФ-35 представлены в табл. 11.

Таким образом, проведенный обзор показал – во ФГУП «ВИАМ» разработана широкая номенклатура связующих различной химической природы, что обеспечивает получение ПКМ по различным технологиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
3. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №8. С. 13–17.
4. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. М.: МГУ им М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
5. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
6. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4 (30). Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 06.03.2019).
7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Ахмадиева К.Р., Павлюк Б.Ф. Влияние тканых волокнистых наполнителей различных типов на свойства отвержденного связующего ВС-2526К // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-36.
8. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Долгова Е.В., Павлюк Б.Ф. Влияние тканых волокнистых наполнителей различных типов на свойства ПКМ на основе связующего ЭДТ-69Н // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №4 (64). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-37.
9. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019).
10. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
11. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М. и др. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.
12. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
13. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
14. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Терехов И.В., Донецкий К.И. Термореактивные связующие и полимерные биндеры для полимерных композиционных материалов, получаемых методом вакуумной инфузии // Пластические массы. 2018. №1–2. С. 57–63.
15. Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И. и др. Пленочные связующие для RFI-технологии // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 63–66.

16. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Петрова А.П. Технология изготовления ПКМ способом пропитки пленочным связующим // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №6. С. 25–29.
17. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Петрова А.П. Полимерные композиционные материалы, полученные путем пропитки пленочным связующим // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №11. С. 2–6.
18. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
19. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 265–272.
20. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Серкова Е.А., Вешкин А.Е. Пожаробезопасные материалы на основе фенолформальдегидных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №7. С. 22–27.
21. Швец Н.И., Застрогина О.Б., Барботько С.Л., Алксашин В.М. Фенолформальдегидное связующее пониженной горючести // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 22. С. 26–32.
22. Минаков В.Т., Швец Н.И., Застрогина О.Б., Постнов В.И., Чурсова Л.В., Барботько С.Л. Пожаробезопасные материалы, не содержащие антипиренов, для интерьера пассажирских самолетов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Спец. вып.: Четверть века изысканий и экспериментов по созданию уникальных технологий и материалов для авиастроения УНТЦ-ФГУП «ВИАМ». 2008. С. 24–28.
23. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 253–260.
24. Китаева Н.С., Минаков В.Т., Швец Н.И., Деев И.С., Бабин А.Н., Пониткова Е.М. 50 лет лаборатории «Полимерные связующие для неметаллических материалов и специальные жидкости». М.: ВИАМ, 2010. 30 с.
25. Давыдова И.Ф., Каблов Е.Н., Кавун Н.С. Термостойкие негорючие полиимидные стеклотекстолиты для изделий авиационной и ракетной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. №7. С. 2–11.
26. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Полиимидный стеклотекстолит с пониженной температурой отверждения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №2. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-8-8.
27. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №1. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4.
28. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Хохлова Л.Ф. и др. Углепластики на основе полимеризующихся имидов АПИ-2 // Вопросы авиационной науки и техники. Сер.: Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 1985. С. 12–19.
29. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавленного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
30. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Терморезистивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформационных свойств // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 19–21.
31. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р. Полициануратное связующее для получения композитов пропиткой под давлением // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №11 (47). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-5-5.
32. Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Меркулова Ю.И., Долгова Е.В. Связующие для ПКМ с повышенной вязкостью разрушения // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. №1. С. 26–28.
33. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 47–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-47-50.