

УДК 678.8

О.Б. Застрогина¹, Е.А. Серкова¹, И.А. Сарычев¹, М.И. Вавилова¹**ВЛИЯНИЕ ВИНИФЛЕКСА
РОССИЙСКОГО И КИТАЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
НА СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩЕГО ВФТ
И СТЕКЛОТЕКСТОЛИТА НА ЕГО ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9

Исследовано влияние соотношения массовой доли формальных и этилальных групп в поливинилформальэтилалевой смоле (винифлексе) российского и китайского производства на физико-химические и технологические свойства фенолформальдегидного связующего ВФТ. Представлены ЯМР-спектры винифлекса различных производителей и рассчитано содержание формальных и этилальных групп. Показаны изменения механической прочности в зависимости от температуры испытания образцов стеклотекстолита ВФТ-СП, изготовленных на различных партиях связующего ВФТ с применением китайского и российского винифлекса.

Ключевые слова: поливинилформальэтилаль, винифлекс, стеклотекстолит, фенолформальдегидное связующее, ЯМР-спектроскопия.

O.B. Zastrogina¹, E.A. Serkova¹, I.A. Sarychev¹, M.I. Vavilova¹**INFLUENCE OF RUSSIAN AND CHINESE VINYFLEX
ON THE PROPERTIES OF THE VFT BINDER
AND FIBERGLASS BASED ON IT**

The article covers the study of the influence of the mass fraction ratio of formal and ethyl groups in the Russian- and Chinese-made polyvinylfor-malethylal resin (vinyflex) on physicochemical and technological properties of the phenolformaldehyde VFT binder. The NMR spectra of vinyflex of various manufacturers are presented and the content of formal and ethyl groups is calculated. The changes in mechanical strength depending on the temperature of the VFT-SP fiberglass samples made on various batches of the VFT binder using Chinese and Russian vinyflex are shown in the article.

Keywords: polyvinylformalethylal, vinyflex, fiberglass, phenolformaldehyde binder, NMR spectroscopy.

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

При эксплуатации авиационной техники достаточно жесткие требования предъявляют к материалам, которые должны обеспечивать прочность и надежность конструкций, длительный ресурс работы изделий при воздействии силовых нагрузок и температур, снижение их удельной массы и увеличение полезной нагрузки авиационной техники. В связи с этим перспективным направлением материаловедения является разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1].

Одними из первых ПКМ, используемых в изделиях авиационной техники, стали стеклотекстолиты (стеклопластики). Широкое применение они получили благодаря высокой удельной прочности, низкой теплопроводности, высоким термостойкости, электро-

изоляционным характеристикам и при этом сравнительно невысокой стоимости [2].

Значительный рост производства новых марок стеклопластиков в нашей стране произошел в 1950–1980-х гг., чему способствовало интенсивное развитие авиационной промышленности СССР в целом. В те годы открылись широкие перспективы применения стеклопластиков для изготовления как сравнительно высокопрочных конструкций (антенные обтекатели, панели пола), так и изделий, испытывающих меньшие напряжения (интерьерные панели, системы трубопроводов), которые должны обладать стойкостью к ударным нагрузкам и большей жесткостью при малой массе.

Одним из основных компонентов стеклопластиков является полимерное связующее.

Таблица 1

Свойства винифлекса производства КНР

Свойства	Данные сертификата	
	партия 20060620-03	партия 20060520-10
Внешний вид	Белый порошок	
Кислотность, %	0,14	0,14
Содержание метилальных групп, %	8,10	8,34
Содержание этилальных групп, %	61,41	65,82
Вязкость, %	0,6	0,6

КНР; лак бакелитовый ЛБС-1 ВС производства АО «Карболит», г. Орехово-Зуево (ГОСТ 901–2017); тетраэтоксисилан марки «А» производства ПАО «Химпром» (ТУ2435-419-05763441–2003).

В данной работе определено содержание формальных и этилальных групп в образцах поливинилформальэтилалевой смолы по «Методике выполнения измерений массовой доли формальных и этилальных групп методом ЯМР-спектроскопии» (МВИ 00208947-546–2010) на ЯМР-спектрометре Magritek Spinsolve 80 Carbon (Германия).

Физико-химические и технологические свойства образцов фенолформальдегидного связующего ВФТ определяли по ТУ1-595-12-1199–2013, ГОСТ Р 52487–2010, ГОСТ 8420–74, ГОСТ 18329–2014.

Определение физико-механических свойств полученных образцов стеклотекстолита марки ВФТ-СП проводили в соответствии с ГОСТ 15139–69, ГОСТ 11262–2017, ГОСТ 56785–2015, ГОСТ 33519–2015.

Результаты и обсуждение

При создании связующего ВФТ использовали разработанную в СССР поливинилфор-

мальэтилалевую смолу с содержанием формальных групп 19,0–21,0%, этилальных групп 19,0–22,0% (ГОСТ 10400–75, в настоящее время аннулирован).

По внешнему виду образцы винифлекса представляют собой частицы белого или светло-желтого цвета, крупинчатого строения, без посторонних включений, которые полностью растворяются в смеси растворителей (этилцеллозольв/ксилол, этилцеллозольв/хлорбензол), образуя прозрачный, стабильный при хранении раствор.

Свойства винифлекса китайского производства на основании сертификата на продукт приведены в табл. 1.

В рамках ФЦП №2 в АО «НИИ Полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (г. Дзержинск) разработана технология производства отечественной поливинилформальэтилалевой смолы (ТУ2215-529-00208947–2012) и освоено ее производство.

Свойства поливинилформальэтилалевой смолы производства АО «НИИ Полимеров» на основании паспортов качества приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, в поливинилформальэтилалевой смоле китайского производства

Таблица 2

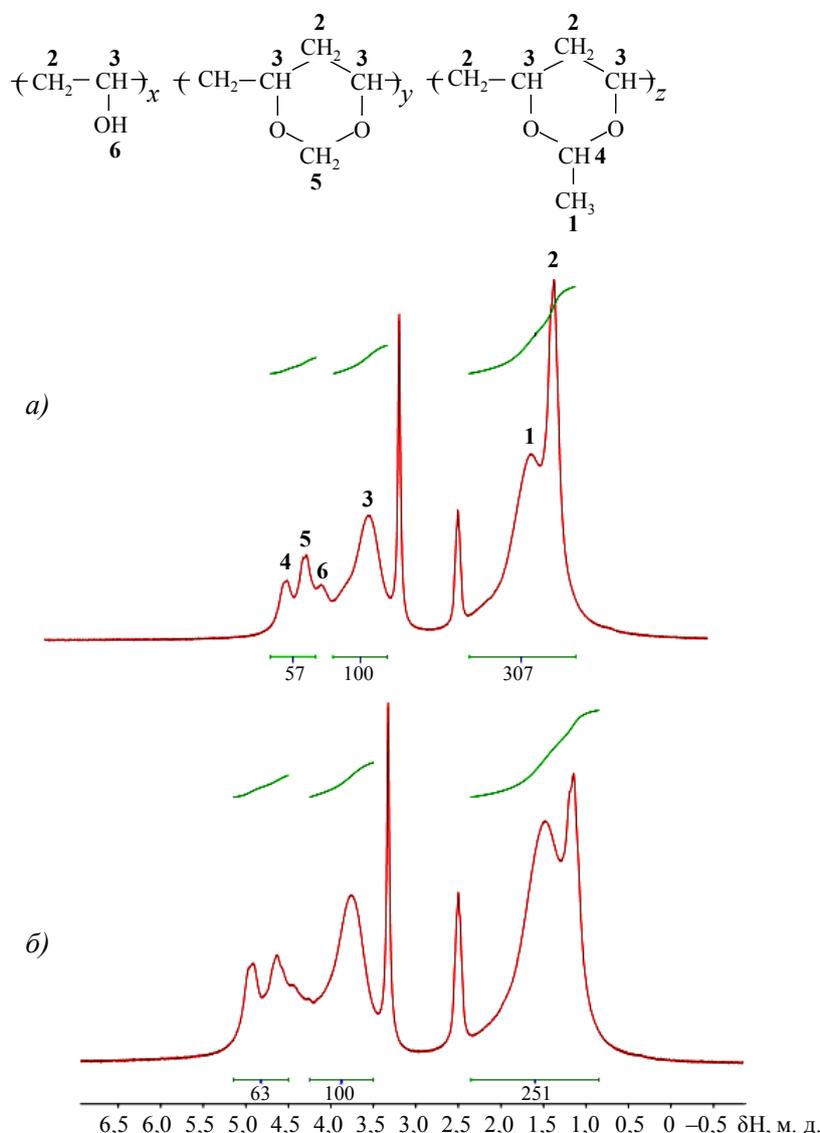
Свойства винифлекса производства АО «НИИ Полимеров»

Свойства	Норма по ТУ2215-529-00208947–2012		Партия 159	Партия 184
	марка А	марка Б		
Внешний вид	Частицы размером до 10 мм от белого до светло-желтого цвета крупинчатого и волокнистого строения, неостекловавшиеся и без посторонних включений. Допускается наличие рассыпающихся в руке агломерированных частиц размером до 40 мм		Зернистый порошок белого цвета с размером частиц до 10 мм	
Условная вязкость 10%-ного раствора ПВФЭ в смеси растворителей при температуре 20 °С по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 6 мм), с	30–60	25–90	52	33
Стабильность 10%-ного раствора ПВФЭ в смеси растворителей	Раствор должен выдерживать испытание		Соответствует	
Массовая доля, %: – формальных групп – этилальных групп	18,0–21,0 18,0–20,0	Не менее 14,0	18,5 20,0	21,0 20,0
Растворимость ПВФЭ, % (не менее)	99,5		Соответствует	
Массовая доля воды, % (не более)	3,0		2,5	1,9
Кислотное число, мг КОН на 1 г сухого продукта (не более)	0,12		0,03	0,03

содержание массовой доли метилальных (формальных) и этилальных групп находится в соотношении 1:8, в то время как в винифлексе производства АО «НИИ Полимеров» – в соотношении 1:1. Такое же соотношение формальных и этилальных групп приведено в ГОСТ 10400–75. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проведено сравнение соотношения массовой доли формальных и этилальных групп в образцах китайского и российского винифлекса.

Химическое строение поливинилформальэтилаля включает три структурных элемента, приведенных на протонном спектре (см. рисунок). На ¹H-ЯМР-спектре ПВФЭ-сигналы СН₃-групп находятся в области с химическими сдвигами δH=1,10–1,15 м. д.

(миллионные доли). Сигналы протонов СН₂-групп – в области 1,20–2,20 м. д. и перекрываются с сигналами протонов СН₃-групп. Протон группы СН в полимерной цепи проявляется в области 3,5–4,25 м. д. Сигналы протонов ацетальных мезо- и рацемических групп ОСНО располагаются в области 4,64 и 4,91 м. д., а между ними находятся сигналы протонов формальных фрагментов ОСН₂О. Содержание формальных и этилальных групп в ПВФЭ рассчитывали на основании интегральных интенсивностей протонов СН₃ и СН₂ при 0,85–2,35 м. д., протонов ОСН₂О и ОСНОСН₃ – при 4,50–5,15 м. д., а также протонов СН-групп полимерной цепи при 3,50–4,25 м. д. Расчет проводили по методике МВИ 00208947-546–2010. Расчетные данные



¹H-ЯМР-спектры ПВФЭ:
а – производства КНР; б – производства АО «НИИ Полимеров»

Таблица 3

Свойства связующего ВФТ на винифлексе китайского и российского производства

Свойства	Норма по ТУ2257-047-05015227-2003	Значения свойств для связующего ВФТ на винифлексе			
		производства КНР		производства РФ (партия 184)	
Внешний вид	Прозрачная или слегка мутная жидкость красновато-коричневого цвета без посторонних включений и осадка	Прозрачная жидкость красно-коричневого цвета без посторонних включений и осадка		Прозрачная жидкость красно-коричневого цвета без посторонних включений	
Массовая доля смолы, %	20–25	21,4	21,9	21,3	21,5
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 6 мм), с	15–40	37	39	33	38
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,870–0,910	0,872	0,870	0,872	0,871

показали, что ПВФЭ российского производства содержит 20,7% формальных и 19,9% этилальных групп и укладывается в нормативы, заложенные в ТУ2215-529-00208947–2012. Винифлекс производства КНР содержит 9% формальных и 39,2% этилальных групп, отклоняясь в ~1,5 раза по этилальным группам в сторону их увеличения, а по формальным группам – в сторону снижения на такое же количество.

Для проведения сравнительного анализа и исследования влияния молекулярной структуры винифлекса на свойства связующего были изготовлены партии связующего ВФТ на винифлексе китайского и российского производства и изучены их физико-химические и технологические свойства (табл. 3) [13].

Из представленных данных видно, что на этапе получения связующего ВФТ химическое строение поливинилформальэтилалевой смолы не влияет на свойства самого связующего. Массовая доля смоляной части связующего ВФТ в смеси растворителей составила 21%, условная вязкость укладывалась в нормы по ТУ и составляла 33–38 с, плотность растворов имела близкие значения для всех экспериментальных партий связующего ВФТ и составила 0,870–0,872 г/см³. Все физико-химические и технологические показатели изготовленных образцов связующего ВФТ соответствуют показателям качества по ТУ2257-047-05015227–2003.

В рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития

материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») была поставлена задача восстановления технологии производства фенолформальдегидного связующего ВФТ на основе российского винифлекса [14], так как производство связующего ВФТ на АО «Карболит» было прекращено.

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны технические условия ТУ1-595-12-1199–2013 и технология изготовления фенолформальдегидного связующего ВФТ на основе поливинилформальэтилалевой смолы производства АО «НИИ Полимеров» (г. Дзержинск).

Для дальнейших исследований на основе связующего ВФТ изготовлены образцы стеклопластика ВФТ-СП на стеклоткани Т-45(П)-76 (аналог полой стеклоткани ТС-8/3-П-78) и исследованы их физико-механические свойства [15].

Как видно из данных, представленных в табл. 4, исходная прочность при комнатной температуре образцов стеклотекстолита ВФТ-СП, изготовленных на связующем ВФТ (на винифлексе как российского, так и китайского производства), находится на одном уровне, однако при определении прочностных характеристик при повышенных температурах наблюдается резкое уменьшение прочности стеклопластиков на винифлексе производства КНР: прочность при изгибе уменьшается с 571 МПа при 20 °С до 102 МПа при 150 °С, при сжатии – схожий эффект (при температуре 200 °С образцы не прошли испытания). При этом образцы стеклопластика, изготовленные на винифлексе российского производства, сохраняют свои прочностные характеристики при температуре 200 °С на уровне 60%.

**Физико-механические свойства образцов стеклопластика ВФТ-СП,
изготовленных на связующем ВФТ на винифлексе
китайского и российского производства**

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств для стеклопластика ВФТ-СП на винифлексе	
		производства КНР	производства РФ
Плотность, г/см ³	20	1,35–1,45	1,55–1,65
Содержание связующего в стеклопластике, %	20	37–42	37–42
Прочность при растяжении, МПа	20	363–404	350–405
	150	238–301	295–365
	200	–	275–295
Прочность при изгибе, МПа	20	505–571	570–605
	150	61–102	420–470
	200	–	295–365
Прочность при сжатии, МПа	20	285–346	475–590
	150	61–70	225–315
	200	–	180–230

Заключения

Механическая прочность стеклопластиков при повышенных температурах напрямую зависит от типа применяемого связующего. В процессе нагревания связующее может структурироваться или же подвергаться деструкции, но в любом случае изменение температуры приводит к необратимым процессам в стеклопластике.

Увеличение степени ацеталирования и молекулярной массы альдегида, образующего ацеталь, приводит к снижению температуры размягчения и прочности полимера. Тем са-

мым химическая структура входящей в состав связующего ВФТ отечественной поливинилформальэтилалевой смолы, а именно содержание формальных и этилальных групп на уровне 20–22% (1:1), обеспечивает сохранение механической прочности стеклопластика при повышенных температурах, а изменение данного соотношения в большую или меньшую сторону (на примере винифлекса китайского производства) приводит к деструкции полимерной матрицы при нагревании и к резкому падению механической прочности стеклопластика на его основе.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2. С. 16–22.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. 343 с.
3. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Терморезистивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №7 (79). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6049-2019-0-7-26-33.
4. Серкова Е.А., Застрогина О.Б., Барботько С.Л. Исследование возможности использования новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов в составе связующих для пожаробезопасных материалов интерьера // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №2 (74). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34.
5. Синяков С.Д., Застрогина О.Б., Павлюк Б.Ф. Композиции на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных поливинилацетатами // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №1–2. Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.10.2019).
6. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 227–231.

7. Способ получения поливинилацеталей: пат. 2505550 Рос. Федерация. №2012151712/04; заявл. 03.12.12; опубл. 27.01.14.
8. Справочник по пластическим массам / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. М.: Химия, 1976. Т. 1. С. 246–257.
9. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л.: Химия, 1966. С. 183–196.
10. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. С. 352–356.
11. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.
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. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований терморезистивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №12 (72). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
14. 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.
15. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносков А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №11 (83). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.