

## НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

*О.Б. Застрогина, М.Г. Долматовский, Н.И. Швеи,  
В.Т. Минаков, С.Л. Барботько*

### СФЕРОПЛАСТЫ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ И ДЫМООБРАЗОВАНИЕМ

Производство современных пассажирских самолетов требует расширения ассортимента пожаробезопасных и малотоксичных полимерных материалов. Зарубежный и отечественный опыт применения для этих целей низкомолекулярных жидких фенольных смол показал возможность создания на их основе новых отделочных материалов: листовых и слоистых стекло-, углепластиков и полимерных заполнителей-сферопластиков с пониженной горючестью и дымообразованием [1, 2].

Полимерные заполнители – синтактные пенопласты или сферопластики – предназначены для местного упрочнения панелей сотовой конструкции с целью повышения их прочности и жесткости, установки барьера для влаги и т. д. [3]. Они используются для заделки пустот и торцевых частей панелей, заполнения участков в зонах установки крепежа, фиксации трубопроводов и кабелей. Использование сферопластиков позволяет упростить технологию изготовления и сборки конструкций, снизить массу агрегатов по сравнению с использованием металлических и пластмассовых вкладышей.

Сферопластики представляют собой композиции на основе эпоксидных, полиэфирных или фенольных смол, наполненные полыми микросферами и содержащие добавки, придающие композициям требуемые технологические и эксплуатационные свойства. Вводимые в состав полимерного заполнителя наполнители могут повышать огнестойкость, жесткость и прочностные характеристики, изменять плотность и т. д. Наполнителем сферопластиков, как правило, являются полые стеклянные микросферы.

Преимуществом использования композиций на основе фенолоформальдегидных смол является их пониженная горючесть, а также низкая токсичность продуктов, образующихся при горении материала. Как правило, такие материалы могут перерабатываться при невысокой (вплоть до комнатной) температуре.

Зарубежные производители материалов для авиационной промышленности (CYTEC Engineering Materials Inc., Cyanamid Fothergill и другие) широко используют фенолоформальдегидные связующие для изготовления материалов интерьера, в том числе для полимерных заполнителей [4].

В России приоритет в области полимерных заполнителей-сферопластиков в течение многих лет принадлежит ВИАМ [3].

Сформулированы основные требования к фенольным смолам «холодного» отверждения, применяемым для получения сферопластов. Изделия, изготовленные без давления и подвода тепла, получают наиболее прочными на основе фенолоформальдегидных смол резольного типа, молекулярная масса которых невелика (200–350); концентрацию желательно иметь в пределах 70–75% при содержании свободного фенола не менее 7–8% и значениях рН=7,8–8,2 [5].

Для отверждения жидких резольных смол чаще всего используют синтетические сульфокислоты. Бензолсульфокислота, применяемая в качестве отвердителя фенольной смолы, не входит в структуру резита, а содержится в нем в виде свободной кислоты [6]. При использовании этих кислот в количестве, превышающем оптимальное, прочностные характеристики полимера снижаются. Использование сульфированного фенола в качестве катализатора отверждения вместо арилсульфокислот имеет то несомненное преимущество, что фенолсульфокислота способна взаимодействовать с присутствующим в смоле формальдегидом, снижая, таким образом, содержание свободной кислоты в отвержденном полимере.

При разработке негорючих сферопластиков холодного отверждения, в качестве полимерной основы были исследованы две фенолоформальдегидные смолы: жидкая высококонцентрированная фенолоформальдегидная смола резольного типа ФС-117 (ТУ 2221-001-35907133–01), являющаяся продуктом взаимодействия фенола и параформальдегида в щелочной среде, и смола СФ-282 (ТУ 6-01-402–90) – модифицированный продукт конденсации резорцина с формальдегидом (табл. 1).

Таблица 1

**Физико-химические свойства фенолоформальдегидных смол**

Наименование показателей	Значения показателей для смолы	
	ФС-117	СФ-282
Массовая доля нелетучих, %	86	65
Массовая доля свободного фенола, %	9–11	Отсутствует
Вязкость, мПа·с	13000	950
рН среды	8–9	7,5–8,5
Гарантийный срок хранения, мес	6	9

Преимуществом смолы ФС-117 является ее высокая реакционная способность, обеспечивающая возможность отверждения при комнатной температуре, отсутствие растворителя, модификаторов, повышающих ее горючесть, и высокие прочностные свойства отвержденной матрицы.

В качестве отверждающих агентов фенолоформальдегидной смолы ФС-117 были использованы различные кислоты, хлориды сульфокислот и смешанные каталитические системы (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние природы и количества отвердителя на свойства смолы ФС-117 и сферопласта на ее основе**

Отвердитель	Количество отвердителя, % (по массе)	Время гелеобразования при 20±2°С, ч	Выход гель-фракции, %, при отверждении в течение, сут		Разрушающее напряжение при сжатии сферопласта, МПа
			1	7	
<i>n</i> -толуолсульфокислота	4,5	–	78	94	22,0
<i>n</i> -толуолсульfoxлорид	6	18	33	–	–
<i>n</i> -толуолсульfoxлорид+H <sub>2</sub> O(2:1)	6	18	55	–	–
<i>n</i> -толуолсульfoxлорид + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1:1)	6	23	64	–	20
	8	10	69	–	14
<i>n</i> -толуолсульfoxлорид + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1:3)	6	18	62	–	5
	8	12	70	–	15
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (89%-ной концентрации)	8	29	Не отверждается	3	–
	10	19	–«–	3	–
	15	3	5	7	–
ВАГ-3 (продукт конденсации сульфохенолмочевины и формальдегида в смеси с ортофосфорной кислотой)	6	10	59	42	6
	8	2	67	77	35
	9	0,5	68	80	38
ЛАРКС (продукт конденсации бензолсульфокислоты, фенола и формальдегида)	8	36	Не отверждается	86	10
	10	5	36	93	25
	12	2	66	91	34
	15	0,5	84	90	40
КН (смесь бензолсульфокислоты и новолачной фенолоформальдегидной смолы в качестве носителя катализатора)	7	8	53	92	35
	8	5	56	94	38
	9	3,5	65	92	40
	10	2	66	94	44
	12	1,5	68	93	42

Для достижения гелеобразования композиции в течение не более рабочей смены (2–5 ч) требуется ввести не менее 10% бензолсульфокислоты и ее производных. Разрушающее напряжение при сжатии получаемого при этом сферопластика не превышает 200 МПа.

Применение каталитических систем на олигомерной основе имеет явное преимущество по сравнению с мономерными катализаторами. Оптимальным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств – скорость отверждения, жизнеспособность композиции, выход гель-фракции при отверждении, разрушающее напряжение при сжатии – обла-

дают композиции на основе смолы ФС-117, отвержденные с помощью олигомерных отвердителей ВАГ-3 и КН.

Различие в химической природе этих отверждающих систем проявляется в специфических особенностях композиций на их основе. Так, вследствие более низкого, по сравнению с ВАГ-3, кислотного числа отвердителя КН (150–200 мг КОН/г), жизнеспособность композиции «смола + отвердитель КН» при  $20\pm 2^\circ\text{C}$  больше и менее чувствительна к незначительным изменениям концентрации отвердителя. С точки зрения практического применения это является немаловажным.

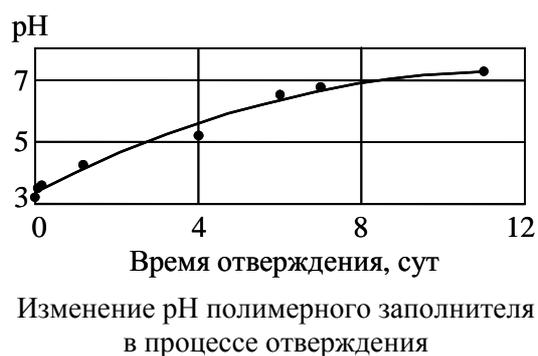
Присутствие новолачной фенолоформальдегидной смолы в отвердителе КН снижает содержание метилольных групп в композиции на его основе. Это также увеличивает жизнеспособность композиции. Высокая степень отверждения сферопластика обеспечивается путем увеличения вклада в процесс отверждения реакции взаимодействия метилольных групп со свободным фенолом, приводящей к образованию устойчивых метиленовых мостиков.

Увеличение количества отвердителя ВАГ-3 (кислотное число 250–300) на 1% резко сокращает жизнеспособность полимерной композиции, что требует особо точной его дозировки при изготовлении сферопласта.

С другой стороны, присутствие в составе ВАГ-3 фосфорной кислоты обеспечивает образуемому полимеру пониженную горючесть. Это обстоятельство делает его весьма привлекательным при разработке сферопластиков с пониженной горючестью, применяемых в интерьере самолетов.

Использование в качестве полимерной основы смолы с достаточно высоким содержанием свободного фенола, а в качестве отвердителя – полимерных сульфокислот послужило основанием для исследования динамики изменения содержания свободного фенола и кислотности в процессе отверждения полимерного заполнителя.

В течение ~7 сут отверждения сферопластика на основе ФС-117 с отвердителем ВАГ-3 происходит изменение кислотности среды от кислой до нейтральной (см. рисунок).



Проведено исследование по определению концентрации остаточного фенола в отвержденных образцах сферопласта на основе смолы ФС-117.

Определение проводилось методом газожидкостной хроматографии по разработанной в 1990 г. в ВИАМ методике «Определение содержания остаточного фенола в фенолоформальдегидных смолах и связующих на их основе методом газовой хроматографии». Экстракция фенола из образцов сферопласта проводилась горячим ацетоном в аппарате Сокслета, далее экстракт анализировался на хроматографе GC-9A.

Установлено, что концентрация фенола в экстракте образца сферопласта составляет 0,045%, что в пересчете на массу материала составляет 0,38% (по массе).

Определено также количество фенола, выделяющегося в образцах сферопласта и в воздухе рабочей зоны в процессе отверждения и эксплуатации материала.

Навески неотвержденной композиции и отвержденного сферопластика помещались в замкнутый объем (500 мл) и выдерживались 4 сут, после чего проба воздушной среды вокруг каждого образца анализировалась на газовом хроматографе на содержание фенола.

Результаты показали, что в пробе воздушной среды вокруг отвержденного сферопластика фенол не обнаружен, а количество выделяющегося фенола из образца сферопластика в процессе отверждения не превышает  $0,05 \cdot 10^{-3}\%$  от массы образца.

Тем не менее представлялось целесообразным опробовать в качестве полимерной основы сферопластика смолу СФ-282, не содержащую свободного фенола (см. табл. 1).

Отверждение смолы СФ-282 происходит при комнатной температуре в присутствии параформальдегида. Применение в составе полимерного наполнителя смолы СФ-282, не содержащей свободного фенола, позволяет получить сферопластик с плотностью менее  $0,6 \text{ г/см}^3$ , при этом прочность такого сферопластика достаточно высока (табл. 3).

Таблица 3

Свойства сферопластика на основе смолы СФ-282

Содержание наполнителя, %	Время гелеобразования при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , ч	Выход гель-фракции, %, через			Плотность, $\text{г/см}^3$	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
		1 сут	3 сут	7 сут		
–	3	85	87	92	0,96	129
25	2	81	86	90	0,604	49
30	2	79	82	87	0,563	47

Наполнителем сферопластиков, как правило, являются полые стеклянные микросферы. В работе были использованы полые стеклянные высокопрочные микросферы МС-ВП-А9 (гр. 3), аппретированные продуктом АГМ-9. Прочность при гидростатическом сжатии стеклянных микросфер составляет  $\leq 8$  МПа, содержание аппрета АГМ-9 – не менее  $0,1 \div 0,2\%$  (по массе).

Наряду с использованием стеклянных микросфер была исследована возможность применения микросфер другой природы: желатиновых, полученных декапсулированием хладона 114В2 микрокапсулированного; зольных, полученных из золы-уноса от пылевидного сжигания углей в топочных устройствах тепловых электростанций, и смеси стеклянных и зольных микросфер (табл. 4).

Результаты исследования композиций сферопластика на основе смолы ФС-117А, отвердителя ВАГ-3 и различных типов микросфер приведены в табл. 5.

Таблица 4

#### Свойства микросфер

Показатели	Значения показателей для микросфер		
	стеклянных	желатиновых	зольных
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,24–0,40	0,08–0,16	0,57–0,72
Диаметр частиц, мкм	60–100	80–350	30–500
Горючесть, взрывоопасность	Негорючи, невзрывоопасны	Взрыво- пожароопасны, нетоксичны	Негорючи, малоопасны

Таблица 5

#### Физико-механические свойства сферопластика на основе смолы ФС-117 и различных типов микросфер

Микросферы	Количество наполнителя, %	Плотность сферопласта, г/см <sup>3</sup>	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
Стеклянные	20	0,69	38
	25	0,65	35
	30	0,60	29
Зольные	25	0,79	40,4
	30	0,77	36,8
Стеклянные и зольные (1:1)	30	0,66	38,5
Желатиновые	5	0,82	33
	10	0,63	25
	15	0,53	18
	20	0,47	13,5

Применение желатиновых полых микросфер позволяет получить сферопластик с низкой плотностью ( $\leq 0,5$  г/см<sup>3</sup>). Сочетание стеклянных и зольных микросфер, стоимость которых по сравнению со стеклянными

микросферами значительно ниже, позволяет получать сферопластик с достаточно низкой плотностью и высокой прочностью при сжатии.

Возможность применения сферопластиков в интерьере самолетов определяется при оценке их соответствия требованиям авиационных норм по горючести и дымообразованию при горении.

В связи с этим проведена комплексная оценка перечисленных показателей сферопластиков на основе смол ФС-117, СФ-282 и стеклянных микросфер.

Для оценки горючести использовали установку и методику, изложенную в Авиационных Правилах АП-25 (Приложение F, часть I).

Образцы отвержденных сферопластиков размером 290×75×10 мм испытывали в вертикальном положении, время экспозиции в пламени газовой горелки составляло 12 и 60 с.

Установлено (табл. 6), что сферопластики на основе смол ФС-117, СФ-282 и отвердителей ВАГ-3 и КН относятся к трудносгорающим материалам (I группа).

Таблица 6

Результаты испытания сферопластиков на горючесть (толщина 7 мм)

Материал	Время экспозиции, с	Время остаточного горения (тления), с	Длина прогорания (средняя), мм	Время горения капель (среднее), с	Классификация
ФС-117 + КН	12	0	10	Нет	Трудносгорающий
	60	0	62	-«-	
ФС-117 + ВАГ-3	12	0	12	-«-	То же
	60	0	62	-«-	
СФ-282 + параформальдегид	12	0	11	-«-	-«-
	60	0	62	-«-	
Допустимые значения (не более)	60	15	152	3	-«-

После удаления источника пламени не наблюдается остаточное горение и тление образцов даже после 60 с экспозиции; средняя длина прогорания образцов не превышает 62 мм.

Определение дымообразования проводили в соответствии с ГОСТ 24632–81 на аппаратуре, соответствующей стандарту ASTM E662.

Испытания проводили в режиме горения и пиролиза. При этом на испытываемый образец размером 75×75×10 мм воздействует тепловой поток 25 кВт/м<sup>2</sup>. В процессе испытания регистрируют величину оптической плотности дыма, достигаемую за 2 мин (D<sub>2</sub>), 4 мин (D<sub>4</sub>) и максимально достигаемую (D<sub>max</sub>).

Установлено, что сферопластики на основе смол ФС-117 и СФ-282 в соответствии с АП-25 п.25.853 (с), Приложение F, часть V, относятся к слабодымящим материалам (II группа) (табл. 7).

Таблица 7

<b>Результаты испытаний сферопластиков на дымовыделение (толщина 7 мм)</b>				
Материал	Показатели дымообразования*			Группа дымообразования
	Д <sub>2</sub>	Д <sub>4</sub>	Д <sub>max</sub>	
ФС-117 + КН	1/0	2/0	16/9	Слабодымящий То же -«-
ФС-117 + ВАГ-3	2/0	3/0	18/10	
СФ-282 + параформальдегид	1/0	2/0	15/8	
Допустимые значения (не более) в режиме горения	–	200	–	–

\* В числителе результаты испытания в режиме горения, в знаменателе – в режиме пиролиза.

В результате проведенных исследований, на основе смолы ФС-117 и стеклянных микросфер были разработаны полимерные наполнители-сферопластики ВПЗ-9, ВПЗ-10 и ВПЗ-11, рекомендуемые для применения в интерьере пассажирских самолетов [7]. Разработанные материалы являются трудногорящими и слабодымящими (табл. 8). Они поставляются в виде компонентов, изготавливаются на месте применения и перерабатываются при комнатной температуре. Варьирование состава полимерной основы, отвердителя и наполнителя позволяет в каждом конкретном случае получать материал с требуемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств на уровне зарубежных аналогов.

Таблица 8

<b>Свойства полимерных наполнителей-сферопластиков</b>				
Свойства	Показатели свойств сферопластиков			
	ВПЗ-9	ВПЗ-10	ВПЗ-11	Corfil 792*
Внешний вид	Заливочные композиции			Нерастекающаяся пастообразная композиция
Режим отверждения	20±5°C, 72 ч			23°C, 24 ч
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,64	0,63	0,62	0,62
Прочность при равномерном отрыве при 20°C, МПа	2,5	3,5	2,5	–
Разрушающее напряжение при сжатии при 20°C, МПа	35	28	37	35
Горючесть, дымообразование	Трудногорящие, слабодымящие			Соответствует требованиям FAR-25, ATS 1000. 001
Температура эксплуатации	60÷80°C (при 250°C в течение 40 ч)			–

\* Фирма «Cyanamid Fothergill».

## ЛИТЕРАТУРА

1. AIRET Cosmos, 1988, v. 25, № 1173, p. 26–27.
2. Flame-Retardant Phenol resin Composition, prepreg, Honeycomb Sandwich Panel and Laminate //Pat. 4159357 (JP), 02.06.92.
3. Соколов И.И., Долматовский М.Г., Деев И.С., Стеценко В.Я. Влияние физико-механических характеристик полых стеклянных микросфер на свойства сферопластиков //Пласт. массы, 2005, № 7, с. 16.
4. Engineered Materials (Selector Guide), CYTEC, 1995, p. 14–15.
5. Forsdyke K. Developments in the Application Technology of Phenolic GRP. 13<sup>th</sup> Reinforced Plast. Congr (England, 8–11 November).– Brighton: The British Plastics Federation Sussex, 1982, p. 63–68.
6. Прудникова Н.Н., Надякина Н.Н., Старостина Т.П., Болдин В.Н. Фенолоформаль-дегидные связующие для укрепления горных пород //Пласт. массы, 1987, №8, с. 47–48.
7. Минаков В.Т., Долматовский М.Г., Швец Н.И., Застрогина О.Б., Филипенко А.Ф., Медведева Н.В.: Пат. 2189799 (РФ) //Бюл. №22, 10.08.2002.