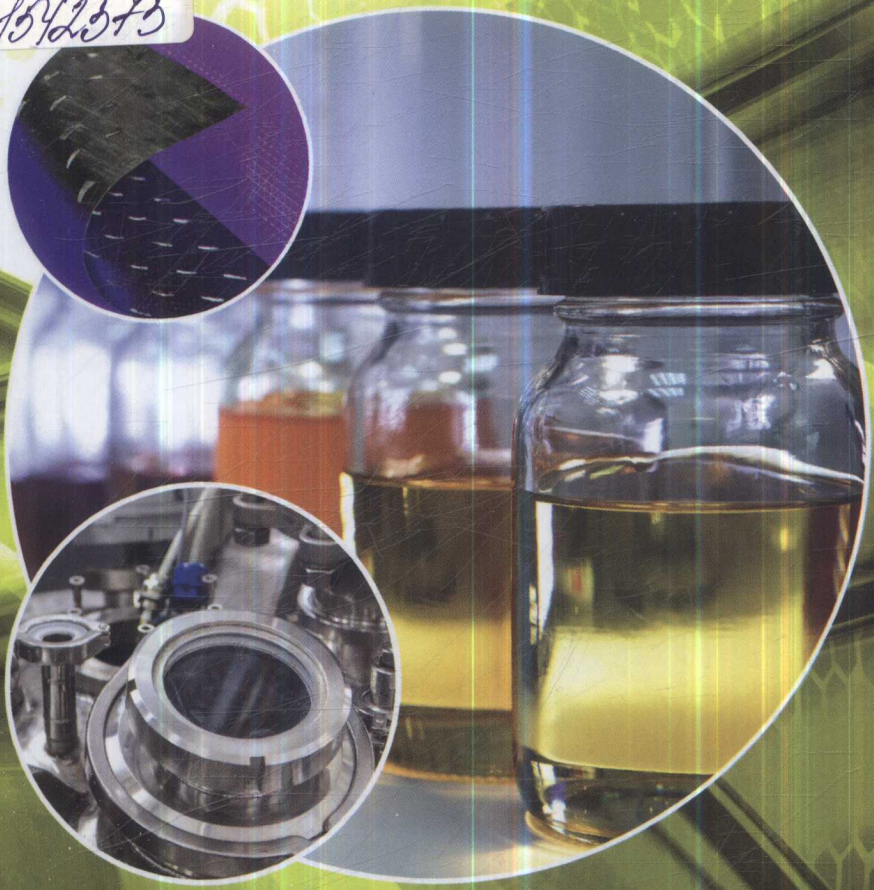
Р.Р. МУХАМЕТОВ, А.П. ПЕТРОВА

1542575



ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ

Р.Р. Мухаметов, А.П. Петрова

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Под общей редакцией
академика РАН, профессора Е.Н. Каблова

Допущено Федеральным Учебно-методическим объединением по укрупненной группе специальностей и направлений 22.00.00 «Технологии материалов» в качестве учебного пособия при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» соответственно, и аспирантов, обучающихся по направлению 22.06.01 «Технологии материалов»

МОСКВА
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ
2021

УДК 667.621
ББК 30.3
М92

Рецензенты: заведующая кафедрой РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор технических наук, профессор *И.Ю. Горбунова*; начальник лаборатории НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, доктор технических наук *В.О. Старцев*

Мухаметов Р.Р., Петрова А.П.
М92 Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. – Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. – 528 с. : ил.

ISBN 978-5-905217-75-3

В учебном пособии рассмотрены основные типы современных связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ), их физико-механические, технологические и другие свойства, а также основные принципы направленного изменения свойств и подбора компонентов. Отдельные главы посвящены методам испытаний и исследований связующих, технологиям их переработки при получении ПКМ, анализу структуры отвержденного связующего в составе ПКМ различных типов (стекло-, угле- и органопластиков).

Издание предназначено для студентов и аспирантов в качестве учебного пособия по специальности «Материаловедение и технологии материалов», а также может быть использовано специалистами, работающими в области создания и применения связующих и ПКМ на их основе в различных отраслях промышленности.

1542575

УДК 667.621
ББК 30.3

ISBN 978-5-905217-75-3 © НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

От издателя 9

Введение 13

Глава 1. Полиэфирные и эпоксивинилэфирные связующие 16
1.1. Полиэфирные связующие 16
1.1.1. Глифтали (насыщенные полиэфиры) 16
1.1.2. Модифицированные глифтали 17
1.1.3. Ненасыщенные олигоэфиры 18
1.1.4. Технология получения непредельных полиэфирных олигомеров 22
1.1.5. Связующие на основе ненасыщенных олигоэфиров 22
1.1.6. Отверждение связующих на основе ненасыщенных олигоэфиров 26
1.1.7. Модификация полиэфирных связующих 31
1.2. Эпоксивинилэфирные связующие 34
1.2.1. Эпоксивинилэфирные олигомеры 35
1.2.2. Состав связующих на основе эпоксивинилэфирных олигомеров. 36
1.2.3. Отверждение связующих на основе эпоксивинилэфирных олигомеров. 39
1.2.4. Модификация эпоксивинилэфирных связующих 42
1.3. Применение полиэфирных и эпоксивинилэфирных связующих. 44
Литература 50
Вопросы к главе 53

Глава 2. Эпоксидные связующие 54
2.1. Эпоксидные олигомеры 55
2.1.1. Диановые эпоксидные олигомеры. 55
2.1.2. Высокофункциональные эпоксидные олигомеры (полиэпоксиды) 60
2.1.3. Циклоалифатические эпоксидные олигомеры 63
2.2. Отвердители эпоксидных олигомеров 65
2.2.1. Алифатические амины 67
2.2.2. Ароматические амины 72

2.2.3. Кислотные отвердители 88
2.2.4. Изоцианатные отвердители 91
2.2.5. Фенолформальдегидные олигомеры 92
2.2.6. Катализаторы отверждения эпоксидных связующих 92
2.3. Модификация эпоксидных связующих 94
2.3.1. Модификация эпоксидных связующих изоцианатами 94
2.3.2. Модификация эпоксидных связующих полисульфонами . . . 97
2.3.3. Модификация эпоксидных связующих каучуками 107
2.3.4. Модификация эпоксидных связующих кремнийорганическими соединениями 107
2.3.5. Модификация эпоксидных связующих циклоалифатическими эпоксиимидами 108
2.3.6. Наномодификаторы для эпоксидных связующих 111
2.3.7. Сочетание в одном связующем двух полимерных систем 114
2.4. Влияние типа волокнистого наполнителя на свойства эпоксидных отвержденных связующих в составе ПКМ 116
2.5. Примеры эпоксидных связующих и их назначение 123
Литература 132
Вопросы к главе 137

Глава 3. Фенолформальдегидные связующие 139
3.1. Фенолформальдегидные олигомеры 139
3.2. Модификация фенолформальдегидных олигомеров в составе связующих 146
3.2.1. Модификация фенолформальдегидных связующих кремнийорганическими олигомерами 146
3.2.2. Модификация фенолформальдегидных связующих карборансодержащими соединениями 148
3.2.3. Модификация фенолформальдегидных связующих поливинилацеталями 155
3.3. Отверждение фенолформальдегидных связующих 156
3.3.1. Отверждение фенолформальдегидных олигомеров резольного типа 156
3.3.2. Отверждение связующих, содержащих сочетание резольного и новолачного олигомеров 160
3.4. Снижение горючести фенолформальдегидных связующих . . . 164

3.5. Карбонизация фенолформальдегидных связующих 168
3.6. Применение фенолформальдегидных связующих 170
Литература 173
Вопросы к главе 176

Глава 4. Связующие на основе гетероциклических олигомеров 177
4.1. Общая характеристика полигетероариленов 178
4.1.1. Термостойкие связующие для создания современных конструкционных композиционных материалов 178
4.1.2. Свойства термореактивных связующих на основе полиимидов с концевыми ацетиленовыми группами 179
4.1.3. Свойства термореактивных связующих на основе бисмалеинимидов 180
4.1.4. Свойства полиимидов с концевыми норборненовыми группами, PMR-полиимиды 182
4.1.5. Полигетероарилены лестничной структуры 183
4.1.6. Основные методы синтеза лестничных полигетероариленов 186
4.1.7. Стабилизация термостойких полимеров 194
4.1.8. Характеристика свойств ПКМ на основе различных термореактивных полиимидных связующих, их применение в авиации и космической технике 199
4.2. Связующие на основе циановых эфиров 203
4.2.1. Общие сведения 203
4.2.2. Полициклотримеризация нитрилов 214
Литература 218
Вопросы к главе 227

Глава 5. Связующие на основе элементоорганических и неорганических соединений 229
5.1. Связующие на основе кремнийорганических соединений 229
5.1.1. Общие сведения 229
5.1.2. Синтез полиорганосилоксанов 231
5.1.3. Свойства олигоорганосилоксанов и полиорганосилоксанов 233
5.1.4. Связующие на основе олигоорганосилоксанов 234

5.1.5. Связующие, отверждающиеся по реакции гидридного полиприсоединения 234
5.1.6. Термостабилизаторы для кремнийорганических связующих 238
5.1.7. Связующие, не содержащие органических растворителей 249
5.1.8. Стеклопластики на основе немодифицированных кремнийорганических связующих 250
5.1.9. Карборансодержащие кремнийорганические связующие . . . 253
5.1.10. Ускорители процесса отверждения кремнийорганических связующих 257
5.1.11. Пленочные кремнийорганические связующие. 270
5.1.12. Связующие на основе полиорганосилоксанов разветвленного и циклолинейного строения 272
5.1.13. Пиролиз полиорганосилоксанов 274
5.1.14. Связующие для теплозащитных материалов 277
5.1.15. Стеклопластики на основе кремнийорганических связующих 279
5.1.16. Предкерамические связующие 281
5.1.17. Керамические композиционные материалы 282
5.2. Алюмофосфатные связующие 285
5.2.1. Свойства связующих. 285
5.2.2. Свойства алюмофосфатных стеклопластиков 288
Литература 291
Вопросы к главе 294

Глава 6. Клеевые связующие 295
6.1. Место клеевых связующих в ряду связующих для ПКМ. . . . 295
6.2. Реологические свойства клеевых связующих 305
6.3. Отверждение клеевых связующих 311
6.4. Назначение клеевых связующих. 327
6.5. Клеевые препреги на основе клеевых связующих и их свойства. 328
6.6. Применение клеевых препрегов 341
6.7. Контроль качества материалов на основе клеевых препрегов 349
Литература 350
Вопросы к главе 355

Глава 7. Методы испытаний и исследований связующих 356
7.1. Методы, применяемые для контроля качества связующих 357
7.1.1. Определение времени гелеобразования (желатинизации) 357
7.1.2. Определение вязкости связующих 363
7.1.3. Определение температуры стеклования 364
7.1.4. Определение жизнеспособности связующего 367
7.1.5. Определение содержания летучих соединений 368
7.1.6. Определение плотности 369
7.1.7. Липкость связующего 371
7.1.8. Физико-механические методы испытания связующих 371
7.1.9. Контроль клеевых связующих 371
7.2. Методы испытания связующих, не являющиеся контрольными 372
7.2.1. Физико-механические характеристики 372
7.2.2. Термостойкость 374
7.2.3. Испытания на стойкость к внешнему воздействию климатических факторов 375
7.3. Методы исследования свойств связующих 380
7.3.1. Термоаналитические исследования 380
7.3.2. Методы исследования реологических свойств 385
7.3.3. Методы испытания связующих на пожаробезопасность . . 387
7.3.4. Хроматографические методы исследований 394
7.3.5. Применение метода ИК-спектроскопии 397
7.3.6. Методы определения липкости препрега 398
7.3.7. Исследования с применением методов микроскопии 405
7.4. Неразрушающий контроль 411
7.4.1. Виды дефектов в связующих в составе ПКМ 411
7.4.2. Акустические методы контроля 412
7.4.3. Реверберационно-сквозной метод 416
7.4.4. Ультразвуковой комплексный метод 417
Литература 419
Вопросы к главе 427

Глава 8. Технологии переработки связующих при получении ПКМ . . 428
8.1. Классификация способов формования ПКМ 428
8.2. Препреговые технологии формования ПКМ 429
8.2.1. Получение препрегов – полуфабрикатов ПКМ 430

8.3. Получение ПКМ прессованием препрегов 441
8.4. Автоклавное формование ПКМ 444
8.5. Намотка 450
8.6. Методы автоматизированной выкладки ленты и автоматизированной выкладки волокон 451
8.7. Безавтоклавные технологии получения ПКМ без применения препрегов. 453
8.7.1. Технология пропитки под давлением 454
8.7.2. Технология вакуумной инфузии 457
8.7.3. Пропитка пленочным связующим 461
8.8. Другие способы формования 463
8.8.1. Намотка 464
8.8.2. Способы контактного формования 465
8.8.3. Пултрузия. 467
Литература 468
Вопросы к главе 475

Глава 9. Структура отвержденного связующего в составе ПКМ. 476
9.1. Физическое состояние связующих различных типов. 476
9.2. Структурная организация различных связующих 478
9.3. Регулирование структуры отвержденного связующего 480
9.3.1. Химическая модификация 481
9.3.2. Влияние технологических условий переработки ПКМ на структуру матрицы. 482
9.3.3. Влияние наномодификаторов на структуру матрицы 486
9.4. Структура отвержденного связующего у поверхности наполнителя 491
9.5. Влияние типа наполнителя на образующиеся структуры в отвержденном связующем и в ПКМ на его основе 499
9.6. Фрактография разрушения матриц в полимерных композиционных материалах 504
Литература 520
Вопросы к главе 524

Заключение. 525

Принятые сокращения 526