

УДК 678.7

А.И. Ткачук<sup>1</sup>, А.Г. Загора<sup>1</sup>, К.И. Донецкий<sup>1</sup>, А.А. Евдокимов<sup>1</sup>**СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ БЫСТРОВЗВОДИМЫХ МОСТОВЫХ СООРУЖЕНИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-67-74

*Рассмотрены основные физико-химические, термомеханические и прочностные характеристики разработанных во ФГУП «ВИАМ» эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41, ВСВ-43. Установлено, что время технологической жизнеспособности данных связующих в диапазоне температур 20–25 °С составляет 120–130 мин, что позволяет перерабатывать их в изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ) достаточно больших габаритов. Инфузионные связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 обладают близкими показателями прочности при изгибе, но ПКМ на основе связующего марки ВСВ-43 имеют более широкий диапазон температур эксплуатации. На основе данных связующих разработаны и паспортизованы углепластик марки ВКУ-51, а также стеклопластики марок ВПС-58 и ВПС-60Р. Кроме того, они применены при изготовлении шпунтовых ограждений и опор арочных элементов, а также профилированного настила конструкций быстровозводимого арочного моста из композиционных материалов, построенного в поселении Языково Ульяновской области.*

**Ключевые слова:** эпоксивинилэфирные смолы, вязкость, время гелеобразования, полимерные композиционные материалы, безавтоклавное формование, вакуумная инфузия.

А.И. Tkachuk<sup>1</sup>, А.Г. Zagora<sup>1</sup>, К.И. Donetskii<sup>1</sup>, А.А. Evdokimov<sup>1</sup>**POLYMERIC MATRIXES FOR COMPOSITE MATERIALS USED IN THE CONSTRUCTION OF QUICKLY BUILT BRIDGE STRUCTURES**

*The main physico-chemical, thermomechanical and strength characteristics of the epoxy-vinyl-ester polymeric matrixes of the VSV-41 and VSV-43 brands developed at FSUE «VIAM» are considered. It is established that the time of technological viability of these polymeric matrixes in the temperature range of 20–25 °C is 120–130 minutes, which allows them to be processed into products made of polymer composite materials (PCM) of sufficiently large dimensions. Infusion polymeric matrixes of the VSV-41 and VSV-43 brands have similar bending strength indicators, but PCM based on the VSV-43 polymeric matrix have a wider range of operating temperatures. Based on these polymeric matrixes, carbon fiber of the VKU-51 brand, as well as fiberglass of the VPS-58 and VPS-60R brands were developed and certified. In addition, they are used in the manufacture of sheet pilings and supports of arched elements, as well as profiled flooring of structures of a quickly built arch bridge made of composite materials, built in the settlement of Yazykovo in the Ulyanovsk region.*

**Keywords:** epoxy vinyl ether resins, viscosity, gelling time, polymer composite materials, vacuum infusion technology, autoclave-free molding.

<sup>1</sup>Федеральное 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 настоящее время при производстве изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) наибольшее распространение получили следующие перспективные безавтоклавные технологии: препрегово-вакуумное формование, метод пропитки под давлением (Resintransfermolding – RTM), вакуумно-инфузионный метод формования (Vacuum assisted resin transfer molding – VaRTM) и метод пропитки связующими пленочного типа (Resinfilminfusion – RFI) [1–4]. При изготовлении ПКМ данные технологии позволяют отказаться от дорогостоящих препрегов для автоклавного формования в пользу пакетов с высушенными наполнителями, состоящими из выложенных слоев ткани (преформ), полученных с применением ткачества и/или плетения.

Однако для изготовления деталей по вакуумной инфузионной технологии или методом пропитки под давлением используемые термореактивные полимерные связующие должны обладать следующим комплексом технологических свойств:

- длительной жизнеспособностью в период хранения перед технологической стадией пропитки детали. Этого можно достигнуть за счет использования двухкомпонентных полимерных композиций (полимерная составляющая/отвердитель);

- невысокой исходной вязкостью композиции и увеличенным интервалом технологической жизнеспособности, способствующим быстрому проведению процесса и снижению пористости готового изделия;

- гомогенностью полимерной композиции, обеспечивающей легкую пропитку без эффектов отфильтровывания гетерогенной составляющей волокнистым материалом угле- или стеклонеполнителя;

- коротким режимом формообразования и сравнительно невысокой температурой доотверждения, что является необходимым условием для обеспечения высокой энергоэффективности процесса получения деталей из ПКМ по данной технологии.

Эпоксидные смолы и связующие на их основе – самое универсальное семейство смол, применяемых для производства композитных конструкций. Однако, несмотря на широкое распространение эпоксидных связующих, они обладают такими недостатками, как низкая химическая стойкость к агрессивным коррозионным средам и относительно высокие показатели влагопоглощения, приводящие к преждевременной потере упруго-прочностных и термомеханических свойств изделий из ПКМ [5–8].

Наряду с эпоксидными смолами в строительной индустрии для производства ПКМ массовое применение нашли полимерные композиции на основе ненасыщенных полиэфирных смол [9, 10], главные преимущества которых – их промышленная доступность и невысокая стоимость. Отрицательными сторонами использования полиэфирных связующих в составе ПКМ являются плохая адгезия к наполнителю, низкая способность противостоять растягивающим и изгибающим нагрузкам, что приводит к образованию микротрещин в готовом изделии, высокому уровню влагонасыщения, сильной усадке отвержденных материалов.

Одним из самых перспективных типов смол, которые используют для создания композиций, перерабатываемых по технологии VaRTM, являются эпоксивинилэфирные смолы и их комбинации. Они представляют собой продукты взаимодействия широкого спектра эпоксидных смол с непердельными одноосновными органическими кислотами, чаще всего с метакриловой кислотой или ее гомологами. В ходе реакции получения непердельная кислота реагирует с эпоксидными группами, в результате чего образуется олигомер эпоксивинилэфирной смолы, в структуре которого присутствуют терминальные реакционноспособные двойные связи [11]. Эпоксивинилэфирные смолы – яркий пример смол, технологические свойства которых, с одной стороны, схожи с характеристиками полиэфирных смол, а с другой – с характеристиками эпоксидных смол. Однако самым важным показателем эпоксивинилэфирных смол и связующих на их основе является то, что их физико-механические свойства сопоставимы со

свойствами образцов отвержденных эпоксидных связующих. При этом наиболее ценные и значимые особенности данного класса смол и связующих на их основе – повышенная коррозионная и химическая устойчивость получаемых из них композиционных материалов к воздействию агрессивных сред различной природы, а также низкие показатели влагопоглощения в широких интервалах температур.

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны перерабатываемые по технологии вакуумной инфузии эпоксивинилэфирные связующие холодного отверждения марок ВСВ-41 (для изготовления шпунтовых ограждений) и ВСВ-43 (для изготовления опор арочных элементов и профилированного настила конструкций быстровозводимых мостовых сооружений, пригодных для проезда по ним автомобильного транспорта). На основе связующего марки ВСВ-41 разработан и паспортизован стеклопластик марки ВПС-60Р, а на основе связующего марки ВСВ-43 – углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластик марки ВПС-58 [12, 13]. С использованием данных связующих получены низкодефектные изделия из ПКМ на основе различных наполнителей (угле-, стеклопластики или гибридный композит), обладающие конкурентоспособной стоимостью, высокой стойкостью к агрессивным средам и воздействию климатических факторов, а также необходимым комплексом термомеханических и упруго-прочностных свойств для обеспечения длительной эксплуатации ПКМ в широких интервалах температур.

В данной статье рассматриваются технологические и эксплуатационные характеристики эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43, разработанных во ФГУП «ВИАМ».

Работа выполнена применительно к созданию перспективных инновационных концептов «Легкие конструкции» и «Перспективный двигатель» в рамках стратегического направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Материалы и методы

*Исходные реагенты.* В работе использованы эпоксивинилэфирные связующие марок ВСВ-41 (ТУ1-595-12-1463–2014) и ВСВ-43 (ТУ1-595-12-1508–2015) производства ФГУП «ВИАМ». Связующие состоят из двух компонентов – А (эпоксивинилэфирная основа) и Б (отверждающая система), которые применяются в следующем соотношении, мас. ч.: 0,975 А и 0,025 Б.

*Методы исследования.* Реологические испытания образцов проводили:

– на ротационном визкозиметре Брукфильда марки DV-LVII+Pro – изотермический режим при температурах 20; 25 и 30 °С;

– на реометре AR2000ex фирмы TA Instruments – динамический режим в диапазоне температур 70–160 °С при скорости нагрева 2 °С/мин и скорости сдвига 1 с<sup>-1</sup>.

Время гелеобразования измеряли на гелтаймере Gel Timer Gelnorm.

Теплофизические испытания проводили на дифференциальном сканирующем калориметре марки Netzsch (Германия) с интервалом рабочих температур от -100 до +400 °С и скоростью нагрева 10 °С/мин.

Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа осуществляли на приборе DMA 242C марки Netzsch (Германия) с диапазоном рабочих температур от -170 до +600 °С, со скоростью нагрева 5 °С/мин. Для проведения испытания готовили образцы размером 10×50 мм.

Физико-механические испытания при растяжении (ГОСТ 11262–2017) и статическом изгибе (ГОСТ 4648–2014) при температурах 20 и 120 °С проводили на разрывной машине TIRAtest 2300. Для каждой серии испытаний выбрано по 6 образцов отвержденных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43.

### Результаты и обсуждение

Разработанные эпоксивинилэфирные связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 представляют собой низковязкие двухкомпонентные композиции, состоящие из компонентов А и Б, пригодные для получения ПКМ. Данные связующие являются полимерными композициями холодного отверждения, перерабатываемыми по инфузионной технологии и способными к формообразованию в диапазоне температур от 15 до 40 °С. Оптимальный интервал температур, при котором следует проводить пропитку пакета наполнителя связующими, составляет 20–25 °С. На связующие выпущена нормативно-техническая документация: изготовление и поставка связующего марки ВСВ-41 – ТУ1-595-12-1463–2014, связующего марки ВСВ-43 – ТУ1-595-12-1508–2015. Основные физико-химические свойства эпоксивинилэфирных связующих приведены в табл. 1.

Таблица 1

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

Свойства	Значения свойств связующего марки	
	ВСВ-41	ВСВ-43
Время гелеобразования при температуре 40±2 °С, мин (не менее)	20–40	10–30
Кажущаяся вязкость при температуре 25±1 °С, Па·с	0,2–0,4	0,3–0,6
Температура стеклования отвержденного связующего, °С (не менее)	80	100
Время сохранения кажущейся вязкости менее 1 Па·с при температуре 25±1 °С, мин (не менее)	140	170
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,15	1,17

Главными технологическими требованиями к полимерным связующим, перерабатываемым по инфузионным технологиям, являются реологические характеристики и их изменение со временем. Исследование процесса пропитки пакета наполнителя по данной технологии показало, что возможно использовать разработанные связующие с максимальным показателем вязкости до 0,6 Па·с при температурах пропитки до 25 °С. На рис. 1 представлено изменение вязкости эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 при изотермической выдержке при температурах 20; 25 и 30 °С.

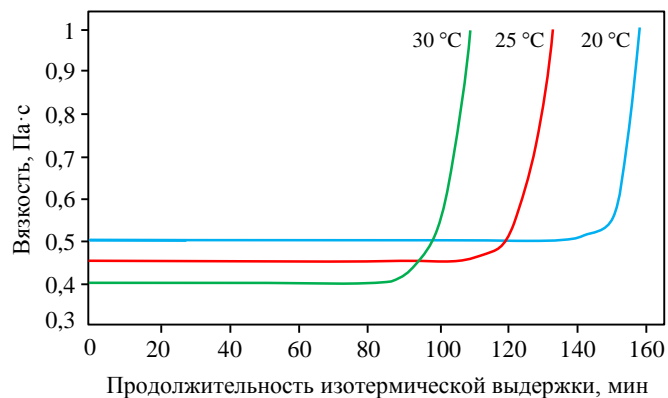


Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 от продолжительности изотермической выдержки при температурах 20; 25 и 30 °С

Как видно из реологических кривых, начальная вязкость связующего при температуре 25 °С составляет 0,45 Па·с и практически не возрастает в течение 120–130 мин. Этот показатель времени следует считать технологической

жизнеспособностью разработанного эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43. Следует отметить, что даже при «летней» комнатной температуре (30 °С) технологическая жизнеспособность связующего составляет не менее 80 мин: таким образом, у технологов появляется возможность проведения качественного процесса пропитки инфузионного пакета. В случае переработки связующего при более низких температурах продолжительность технологической жизнеспособности повышается до 1,5 ч – для температуры 25 °С и >2,0 ч – для температуры 20 °С.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены процессы отверждения эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43 (табл. 2).

Таблица 2

**Реакционная активность эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43**

Характеристики процесса отверждения		Значения свойств связующего, отверждаемого со скоростью нагрева 10 град/мин, марки	
		ВСВ-41	ВСВ-43
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г		361,0	347,0
Температурный интервал пика (метод ДСК), °С	$T_{\text{начало}}$	67,0	59,0
	$T_{\text{пик}}$	92,0	85,0
	$T_{\text{конец}}$	176,0	185,0

Эпоксивинилэфирные смолы, как и ненасыщенные полиэфирные смолы, содержат двойные связи, которые в результате процесса радикальной полимеризации реагируют между собой, образуя межмолекулярные сшивки. При этом формообразование связующего в процессе отверждения сопровождается образованием трехмерной сетки, вследствие чего наблюдается переход жидкой фазы в нетекучее и неплавкое состояние – твердый, стеклообразный материал.

Формирование трехмерной структуры при отверждении эпоксивинилэфирных композиций представляет собой достаточно сложный многоступенчатый процесс, который, как правило, сопровождается экзотермическими эффектами различной величины. Таким образом, регистрация тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов, химических реакций, а также определение кинетических параметров процесса полимеризации позволяют подобрать оптимальный температурный режим отверждения связующего.

Сравнение характеристик процессов отверждения эпоксивинилэфирных связующих методом ДСК со скоростью нагрева 10 град/мин показало, что они имеют схожий тепловой эффект, однако процесс активной полимеризации для связующего марки ВСВ-43 начинается на 8 °С ниже, чем для связующего марки ВСВ-41. Максимальная скорость полимеризации наблюдается при температурах 85–92 °С и завершается в области температур >185 °С для связующего марки ВСВ-43 и 176 °С для связующего марки ВСВ-41 (табл. 2). Более высокая реакционная способность связующего марки ВСВ-43 объясняется различием в химической природе ингибирующих добавок в его составе, по сравнению со связующим марки ВСВ-41. После израсходования ингибитора начинается процесс полимеризации, т. е. взаимодействие инициатора (радикала) с двойными связями эпоксивинилэфирных смол.

Проведены исследования физико-механических характеристик и теплостойкости (табл. 3) отвержденных эпоксивинилэфирных композиций (использован метод динамического механического анализа – ДМА).

**Физико-механические и термомеханические свойства  
эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43**

Свойства	Значения свойств связующего марки	
	ВСВ-41	ВСВ-43
Температура стеклования (метод ДМА), °С	80	102
Предел прочности при статическом изгибе при температуре 20 °С, МПа	115	120
Модуль упругости при статическом изгибе при температуре 20 °С, ГПа	3,2	3,3

Как видно из данных, представленных в табл. 3, связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 имеют схожие упруго-прочностные характеристики, однако для отвержденных образцов на основе связующего марки ВСВ-43 наблюдаются более высокие показатели температуры стеклования (выше на 20 °С).

Таким образом, в зависимости от технических требований, предъявляемых заказчиком к разрабатываемому материалу, можно подобрать наиболее подходящие связующие. Связующее марки ВСВ-43 характеризуется более высокой теплостойкостью, однако обладает более длительным временем формообразования при комнатной температуре, по сравнению со связующим марки ВСВ-41. На его основе паспортизованы углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластик марки ВПС-58, предназначенные для использования в качестве арочной оболочки и листов профилированного настила в конструкциях быстровозводимых арочных мостов, работающих в диапазоне температур от -45 до +60 °С. На основе связующего марки ВСВ-41 паспортизован стеклопластик марки ВПС-60Р, эксплуатирующийся в диапазоне температур от -50 до +50 °С.

На основе эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43, разработанных совместно ФГУП «ВИАМ» и АО «НИИграфит», проведена большая работа по разработке угле- и стеклопластиков, а также технологий для производства быстровозводимых арочных мостов из композиционных материалов (рис. 2 и 3). Первый в России мост построен по данной технологии за 3,5 месяца в районном поселении Языково Ульяновской области [14–16]. Мост может выдерживать нагрузку до 100 т, имеет длину пролета 11,98 м, долгое время не требует капитальных вложений и постоянно контролируется системой мониторинга. При этом стоимость мостового сооружения практически не отличается от стоимости мостов, построенных по традиционным технологиям. Однако применение ПКМ нового поколения позволяет увеличить срок полезного использования мостового сооружения более чем на 50 лет.

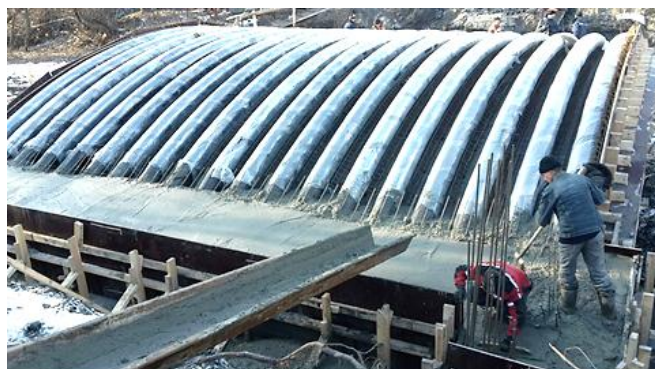


Рис. 2. Один из этапов строительства моста



Рис. 3. Арочный мост, изготовленный с применением углепластиковых арочных элементов и листов стеклопластикового профилированного настила (а), и укрепление береговой линии водоема с использованием стеклопластиковых шпунтов (б)

### Заключения

Эпоксивинилэфирные связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43, разработанные во ФГУП «ВИАМ», нашли применение в строительной промышленности, а именно – использованы при изготовлении шпунтовых ограждений и опор арочных элементов, а также профилированного настила конструкций быстровозводимого арочного моста из композиционных материалов, построенного в поселении Языково Ульяновской области и пригодного для проезда по нему автомобильного транспорта. На основе данных связующих разработаны и паспортизованы углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластики марок ВПС-58 и ВПС-60Р. Связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 обладают схожими механическими свойствами, однако связующее марки ВСВ-43 имеет более высокую температуру стеклования. Связующее марки ВСВ-41 характеризуется меньшей продолжительностью формообразования, по сравнению со связующим марки ВСВ-43, а ПКМ на его основе могут эксплуатироваться в диапазоне температур от  $-45$  до  $+60$  °С.

### Библиографический список

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. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
4. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
5. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.
6. 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.
7. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 24–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28.

8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
9. Воробьев А. Полиэфирные смолы // Компоненты и технологии. 2003. №32. С. 182–185.
10. Dholakiya V. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications // Polyester. Intech Open. 2012. Chapter 7. P. 400.
11. Gooch J.W. Vinyl Ester Resin // Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer Science Business Media, LLC, 2011. 794 p.
12. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Панина Н.Н. Свойства угле- и стеклопластиков на основе плетеных преформ // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 54–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-54-59.
13. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Цыбин А.И., Вешкин Е.А., Михалдыкин Е.С. Конструкционный стеклопластик для изготовления элементов шпунтовых ограждений // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-56-64.
14. 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.
15. Мурашов В.В., Слюсарев М.В., Евдокимов А.А. Контроль качества оболочек арочных элементов наземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №7 (43). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-10-10.
16. 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.-техн. журн. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.