

УДК 678.6

Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова, А. И. Глоба
Белорусский государственный технологический университет

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Приведен обзор в области термо-, тепло-, огнестойких композиционных материалов на основе полимерной матрицы. Показано, что термостабильность композитов на основе полимерной матрицы определяется природой матрицы, наполнителя, объемным содержанием компонентов, технологическими параметрами их получения и отверждения. Представлены свойства полимерных композиционных материалов в зависимости от природы полимерной матрицы, отвердителей, типа наполнителей, технологических параметров их получения и отверждения. Получение термостойких композиционных материалов на основе полимерной матрицы – задача, которая решается комплексом приемов: выбором термоустойчивых полимерных материалов либо олигомеров, отвердителей, пластификаторов, армирующих элементов; введением в состав полимерного материала минеральных дисперсных наполнителей; нахождением количества компонентов для достижения максимальных термостабильных свойств с сохранением при этом прочностных свойств; определением технологических режимов получения наполненных полимерных составов, пропитки волокнистых материалов и формования изделий.

Ключевые слова: термостабильность, термостойкость, огнестойкость, композиционный материал, полимерная матрица, реактопласт, волокнистый наполнитель, дисперсный наполнитель.

E. N. Sabadakha, N. R. Prokopchuk, A. L. Shutova, A. I. Globa
Belarusian State Technological University

THERMOSTABLE COMPOSITE MATERIALS

A review is given in the field of thermo-, heat-, fire-resistant composite materials based on a polymer matrix. It is shown that the thermal stability of composites based on a polymer matrix reliant on the nature of the matrix, the filler, the content volume of the components, the technological parameters of their producing and curing. It is shown that properties of polymer composite materials depending on the nature of the polymer matrix, hardeners, fillers, technological parameters for their preparation and curing. Production of heat-resistant composite materials on the basis of a polymer matrix is a task that is solved by a set of methods: by choosing heat-resistant polymer materials or oligomers, hardeners, plasticizers, reinforcing elements; introduction of mineral dispersible fillers into the composition of the polymer material; finding the number of components to achieve maximum thermostable properties, while retaining strength properties; determination of technological regimes for obtaining filled polymer compositions, impregnation of fibrous materials and molding of articles.

Key words: thermal stability, heat resistance, fire resistance, composite material, polymer matrix, thermosetting material, fiber, particulate filler.

Введение. Современная промышленность немыслима без полимерных композиционных материалов. При разработке различных видов техники требуются новые материалы, которые должны выдерживать повышенные нагрузки. Работа при экстремальных условиях с повышенными значениями температур обуславливает использование высокопрочных и термостойких композиционных материалов. Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одними из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях дает значительный экономический эффект. Например, их использование в производстве космической и авиационной техники позволяет сэкономить от 5 до 30% веса летательного аппарата [1].

Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого

количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик [2].

Термические характеристики армированных полимерных материалов в значительной степени зависят от свойств наполнителя (волокна). Однако свойства полимерного связующего (полимерной матрицы) оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства композита. Именно матрица связывает волокна друг с другом, создавая монолитный конструкционный материал. Непрерывная полимерная матрица должна как фиксировать волокна в нужном

направлении, так и перераспределять усилия между волокнами, предотвращать развитие трещин, защищать волокна от внешних воздействий. Температурное поведение, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость, механические свойства композиционных материалов при сжатии, сдвиге в плоскости сечения образца, межслоевой и ударной прочности композита в конечном счете определяются свойствами полимерной матрицы и границей раздела фаз матрица – волокно. Кроме того, при грамотном подборе связующих к материалам специального назначения необходимо учитывать и их технологические свойства в процессе формования изделия (например, время и температура отверждения, вязкость и давление переработки, смачиваемость армирующего материала, усадка и т. д.). Таким образом, получение на конечном этапе изделий из композиционных материалов на основе полимерной матрицы с заданными техническими характеристиками из волокон с известной термостойкостью и механической прочностью требует тщательного анализа каждого этапа получения изделия [3, 4].

Основная часть. Основными типами композиционных материалов на основе полимерной матрицы являются [5]:

1) на основе реакто- и термопластов с дисперсными наполнителями (порошковые минеральные и органические; коротковолокнистые, в виде микросфер, в том числе полых, чешуйчатые; наноразмерные в виде фуллеренов, нанотрубок, наноглин) – полимерные композиционные материалы [6, 7];

2) на основе реакто- и термопластов и волокнистых (ленточных) наполнителей – волокнистые полимерные композиционные материалы.

Инновационным направлением в создании термостабильных композиционных материалов является одновременное использование как волокнистых, так и дисперсных наполнителей для повышения упругопрочностных свойств, деформационной теплостойкости, придания специальных свойств (огнестойкость, электропроводность, проницаемость и др.) [8–10].

Наполнители. К дисперсным наполнителям относятся природные и искусственные неорганические (силикаты, оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты, минеральные стекла и др.) и органические (древесная мука, молотая кора деревьев, кожура орехов и др.) частицы со сферической, пластинчатой, чешуйчатой формой. Основными характеристиками порошковых наполнителей являются форма и размер частиц, распределение по размерам (гранулометрический состав), насыпная и истинная плотность, свободная поверхностная энергия частиц. Эти показатели в решающей степени определяют

взаимодействие порошковых наполнителей с полимерными матрицами и свойства наполненных полимерных композиций [1, 2].

Одним из новых направлений в полимерном материаловедении является разработка полимерных материалов с дисперсными наноразмерными наполнителями (в перспективе с непрерывными волокнами, например, с углеродными нановолокнами).

В полимерных композиционных материалах используют наполнители и некоторые компоненты, улучшающие технологические и эксплуатационные свойства, углеродной (нанопорошки антиприренов, наносажи), полимерной, керамической (наноглины), металлической природы с размерами частиц менее 100 нм. Частицы таких размеров при равномерном их распределении в объеме модифицируемого материала придают гетерофазным материалам, одна из фаз которых имеет наноразмеры, новые свойства и устойчивость в температурно-силовых полях. Размерные эффекты влияют на механические, ферромагнитные, сегнетоэлектрические, термостабильные свойства материалов.

При введении дисперсных наполнителей в полимер при переходе от микроразмерных к наноразмерным частицам, при одинаковом объемном содержании, число последних возрастает в 10^9 раз. В результате большая часть полимерной фазы в такой гетерофазной системе оказывается в сфере влияния поверхности наполнителя. Наночастицы могут образовывать нанофазы «скелетной структуры», а наполненные полимеры приобретают новые свойства. Благодаря специфическим особенностям наноразмерных наполнителей эффективность их использования достигается уже при введении в полимерные матрицы 2–5 об. % наночастиц [11].

Основой волокнистых наполнителей являются элементарные волокна из веществ различного состава (стеклянные, кремнеземные, кварцевые, базальтовые, карбид-кремниевые, асbestовые, поликристаллические, углеродные, графитизированные, полимерные и др.), которые используются для изготовления различных текстильных и нетканых форм (однонаправленные комплексные нити, крученые, филаментные и некрученые ровинги, жгуты, ленты, листовые ткани, холсты, сетки, маты, объемные ткани, войлоки). Стеклянные и углеродные волокнистые наполнители находят наибольшее применение в термостойких композиционных материалах.

Полимерные композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами, – стеклопластики. В качестве матрицы чаще всего используют как термореактивные синтетические смолы, так и термопластичные полимеры. Эти материалы обладают достаточно высокой

прочностью, низкой теплопроводностью, высокими электроизоляционными свойствами, кроме того, они прозрачны для радиоволн [3, 4, 12].

В углепластиках наполнителем служат углеродные волокна, которые получают из синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сopolимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т. д. Термическая обработка волокна осуществляется, как правило, в три этапа (окисление – 220°C, карбонизация – 1000–1500°C и графитизация – 1800–3000°C) и приводит к образованию волокон, характеризующихся высоким содержанием (до 99,5% по массе) углерода. В зависимости от режима обработки и исходного сырья полученное углеволокно имеет различную структуру. Для изготовления углепластиков используются те же матрицы, что и для стеклопластиков – чаще всего – термореактивные и термопластичные полимеры. Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиками являются их низкая плотность и более высокий модуль упругости. Углепластики – очень легкие и в то же время прочные материалы. По сравнению с другими композиционными материалами углепластики обладают меньшей удельной ударной вязкостью, трещиностойкостью и остаточной прочностью при наличии дефектов, т. е. большей чувствительностью к концентрации напряжений. Значительное влияние на чувствительность углепластиков к концентрации напряжений оказывает структура армирования и направление приложения нагрузки по отношению к ориентации волокон [8–10].

Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения. В настоящее время углепластики становятся основным конструкционным материалом для авиационной техники. Зарубежные фирмы, такие как Airbus и Boeing, работают над задачей повышения объема применения углепластиков до 60% от массы конструкций. Активно разрабатываются различные инновационные технологии упрочнения композитов, усиленных углеродными волокнами [13]. Углепластики используются в ракетостроении, машиностроении, производстве космической техники, медтехники, протезов, при изготовлении легких велосипедов и другого спортивного инвентаря.

В настоящий момент создают композиционные углеродрафитовые материалы – наиболее термостойкие композиционные материалы (углеуглепластики), способные долго выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000°C. Существует несколько способов производства подобных материалов. По одному из них углеродные волокна пропитывают фенолформальдегидной смолой, под-

вергая затем действию высоких температур (2000°C), при этом происходит пиролиз органических веществ и образуется углерод. Чтобы материал был менее пористым и более плотным, операцию повторяют несколько раз. Из углеуглепластиков делают высокотемпературные узлы ракетной техники и скоростных самолетов, тормозные колодки и диски для скоростных самолетов и многоразовых космических кораблей, электротермическое оборудование [3, 4].

Термореактивные матрицы в полимерных композиционных материалах. Непрерывная полимерная матрица формирует межфазный объем, определяющий качество контакта фаз, воспринимает внешние нагрузки, перераспределяет напряжения в гетерофазной структуре, передает их компонентам второй фазы, останавливает рост трещин, появляющихся при разрушении волокон, за счет относительно высокой пластичности матрицы или местного отслоения волокна от матрицы. Оба эти процесса приводят к поглощению (диссипации) энергии, выделяемой при разрушении волокон.

Матрица защищает наполнитель от воздействия окружающей среды, определяет многие функциональные свойства, формирует межфазный слой при контакте с наполнителем благодаря смачивающей способности связующего, которая характеризуется соотношением поверхностных энергий компонентов.

В производстве термостабильных полимерных композиционных материалов используют связующие на основе смесей олигомеров, которые представляют собой низкомолекулярные линейные или разветвленные полимеры с химически активными группами внутри молекул или в концевых звеньях. В состав смесей входят компоненты, регулирующие технологические свойства связующего и полуфабриката (растворимость, вязкость, параметры процесса отверждения, жизнеспособность) и эксплуатационные свойства отверженного реактопласта и материала готового изделия (антипригары, термо-, светостабилизаторы и др.).

Многообразие требований, предъявляемых к термостабильным полимерным матрицам, вызывает необходимость использования различных классов термореактивных связующих (фенолоальдегидных, эпоксидных, эпоксифенольных, олигоэфирных, кремнийорганических, полиимидных и, в меньшей степени, полиуретановых, аминоальдегидных, фурановых) и расширения их ассортимента [1–4].

Фенолоальдегидные связующие находят широкое применение благодаря относительной дешевизне исходных мономеров (фенолов и альдегидов) и ценному комплексу эксплуатационных свойств композиций на их основе

(теплостойкость, хорошие диэлектрические свойства в области средних частот, химическая стойкость, огнестойкость, малое дымовыделение при горении, средние показатели упругопрочных свойств).

Например, бакелитовые лаки представляют собой растворы фенолформальдегидных смол резольного типа в этиловом спирте. Покрытие на основе лака ЛБС-1 обладает водо-, масло-, бензостойкостью и устойчивостью к термоудару. Однако указанное покрытие имеет низкие показатели физико-механических свойств. Покрытие хрупкое, неэластичное, с недостаточной адгезией. Для снижения остаточных напряжений фенолформальдегидные смолы (ФФС) модифицируют поливинилацеталами (бутвар, винифлекс), эпоксидными смолами и анилином. Модификация анилином осуществляется заменой им части фенола при синтезе фенолоанилиноальдегидных олигомеров с образованием теплостойкого поламинофенилена и сетчатой структуры с аминофениленовыми (связующие типа СФ-342, Р-2М), а не только гидрооксифениленовыми звенями (связующие типа СФ-010). Для придания материала специальных свойств используют смеси ФФС с олигоэфирными и кремнийорганическими смолами, термопластами (с полиамидами типа ФА, с ПВХ типа ФХ), эластомерами.

При отверждении новолачной ФФС совместно с фурфуролом, который является активным растворителем в связующем ФН, образуется сетчатый полимер с повышенными показателями тепло- и трещиностойкости.

Сплавы ФФС с эпоксидными смолами (связующие ЭФ) широко используются в качестве связующих в полимерных композиционных материалах, формуемых прессованием. ФФС повышает вязкость расплава, эпоксидная смола ускоряет процесс отверждения. Теплостойкость отверженных связующих ЭФ выше теплостойкости эпоксидных связующих типа ЭД, отверженных ароматическими диаминами. Отверженные эпоксидированные фенольные смолы (связующие ЭТФ, ЭН-6) обеспечивают повышенную теплостойкость пластиков на их основе (длительно при 200°C) [3, 4].

В композициях с достаточно высоким объемным содержанием минеральных наполнителей с высокой поверхностной энергией или впитывающей способностью (органические наполнители, древесная мука, хлопок) удается в значительной мере преодолеть недостатки отверженных сетчатых фенолоальдегидных полимеров (несоответствие адгезионных и когезионных взаимодействий, усадка, низкая прочность). В производстве волокнистых полимерных композиционных материалов конструкционного назначения для высоконагруженных

конструкций предпочтение отдается модифицированным эпоксидным связующим, в которых фенольная составляющая повышает длительную работоспособность эпоксифенольных композитов до 150°C, что позволяет им по показателям упругопрочных свойств эффективно конкурировать с алюминиевыми сплавами [3, 4].

В [14] описана полимерная композиция на основе фенолформальдегидной смолы. Состав на основе фенолформальдегидной смолы характеризуется пониженной горючестью, жизнеспособностью, повышенными прочностью, эластичностью и коррозионной стойкостью, низкими дымо- и тепловыделением. В качестве связующего в композиции применяется фенолформальдегидная смола, отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид, пластификатор – эфиры фосфорной или метилфосфорной кислоты, наполнители – гидроокись алюминия, электрокорунд, тальк, слюда, микросфера, аэросил и двуокись титана.

К уникальным особенностям отверженных ФФС следует отнести образование при их пиролизе до 60 мас. % от начального состава прочных твердых коксов (30 МПа при 600°C), что используется в производстве углерод-углеродных композиционных материалов и при эксплуатации фенольных кварце-, угле- и органопластиков в качестве абляционных теплозащитных материалов. При этом прочный кокс сохраняется на поверхности абляции вплоть до температуры сублимации углерода и продолжает связывать компоненты теплозащитных материалов.

Эпоксиноловачные связующие значительно уступают традиционным ФФС по скорости отверждения, теплостойкости, хотя и обладают более высокими упругопрочностными свойствами.

Эффективны модификации ФФС, направленные на уменьшение густоты сетки за счет снижения концентрации гидроксильных и метильных групп в структуре матрицы или замены связей на ионно-координационные (металлокомплексные ФФС). Введение в структуру ФФС атомов и ионов металлов позволяет повысить качество материалов, производимых по пиролитической технологии, получать радиопоглощающие материалы с требуемыми магнитодиэлектрическими свойствами, материалы, экранирующие корпускулярные и волновые составляющие ионизирующих излучений, конструкционные пиролитические материалы, теплозащитные материалы с повышенной термоокислительной устойчивостью.

Эпоксидные связующие представляют собой смеси отвердителей и эпоксидных смол (олигомеров), в концевых звеньях молекул которых присутствуют две группы. Матрицы на

основе отверженных эпоксидных связующих обеспечивают высокий уровень упрогопрочных свойств стекло-, органо-, углепластикам.

В промышленности используют более 50 типов эпоксидных смол и более 100 видов отвердителей. Составы эпоксидных связующих постоянно совершенствуются в целях повышения тепло-, огне-, трещиностойкости, уменьшения водопоглощения.

Вязкость смолы можно повысить или понизить, добавляя в нее некоторое количество компонентов с более высокой или более низкой вязкостью. Низковязкие смолы (содержащие преимущественно мономер), отверждаясь, образуют сетчатый полимер с повышенной плотностью сетки, что придает полимеру более высокую жесткость и теплостойкость, но и большую хрупкость по сравнению с продуктами отверждения эпоксидных смол, содержащих смесь олигомеров различного состава.

Для отверждения эпоксидных смол используются также различные смолы, например, резольные ФФС (связующие ЭДФ, ЭР-1-130), аминоформальдегидные смолы, продукты конденсации фенола и алифатических аминов с формальдегидом и др. Отверждение эпоксидных смол с резольными ФФС происходит в результате взаимодействия метилольных групп ФФС с гидроксильными группами эпоксидной смолы и фенольных гидроксилов с эпоксидными группами. Отверждение эпоксидных смол соединениями, содержащими гидроксильные группы, требует более высокой энергии активации [15].

В качестве отверждающего агента эпоксидной смолы с высокой функциональностью используют также активный сложный эфир в сочетании с фосфатной солью [16]. Отверженный продукт такой композиции имеет высокую температуру стеклования и низкую гигроскопичность. Слоистый материал на основе данной полимерной матрицы с медью не поддерживает горение и характеризуется высокими диэлектрическими свойствами, хорошей устойчивостью к влажности и высоким температурам.

Теплостойкость эпоксидных связующих повышается при использовании тетрафункциональных олигомеров и ароматических отвердителей (амины, ангидриды), смесей с фенолоальдегидными (эпоксифенольные связующие) и кремнийорганическими смолами [17].

Известны композиции, состоящие из эпоксидной смолы, отвердителя и смеси полых стеклянных, керамических или полимерных микросфер, которые характеризуются высокими антикоррозионными, огнестойкими и теплоизоляционными свойствами [18].

Одним из способов достижения композитом специфических свойств является регулирова-

ние химической структуры мономеров, используемых для синтеза связующего [19]. Например, фосфорсодержащая эпоксидная смола существенно повышает огнестойкость композиции по сравнению с использованием в качестве модификаторов эпоксидных смол галогенированных антиприренов, красного фосфора, эфиров фосфорной кислоты [20].

Кремнийорганические связующие – представители класса элементоорганических полимеров, прежде всего полимеров с силоксановыми связями – полисилоксанов. Полисилоксаны применяют в производстве термоустойчивых изделий диэлектрического назначения в электротехнике и электронике, в автомобилестроении, авиаракетостроении (стекло- и кварцевые пластики для малонагруженных антенных обтекателей, разнообразные теплозащитные абляционные материалы), для повышения термоустойчивости связующих на основе органических полимеров (смеси олигосилоксанов с фенольными, эпоксидными и другими смолами) [21, 22].

В немодифицированных олигосилоксановых смолах активными при отверждении группами являются боковые гидроксильные. Для отверждения и образования сетчатого полисилоксана со связями Si–O–Si необходим нагрев при 300°C или длительный нагрев при 200°C с выдержкой не менее 3,5 мин на 1 мм толщины материала, что снижает в 3,5 раза производительность процессов формования изделий по сравнению с процессами переработки фено-лоальдегидных материалов. Полисилоксаны со связями Si–O, Si–C (в боковых органических радикалах), CH₃ (в метилсилоксанах) и C₆H₅ (в фенилсилоксанах) имеют наиболее высокую термоустойчивость благодаря поляризации связей. Поляризация стабилизирует связи Si–O до 550°C, Si–C – до 300–350°C в линейных структурах и до 350–400°C в сетчатых. Для снижения температуры отверждения в качестве боковых радикалов в олигосилоксаны вводят эпоксидные, винильные группы, используют отвердители (изоцианаты, эфиры кремниевой кислоты, например тетраэтоксисилан с ускорителями типа SnCl, SbCl и др.). Однако многие модификации, позволяющие отверждать олигосилоксаны при пониженных температурах, приводят к снижению тепло- и термостойкости отверженных полисилоксанов (из-за снижения концентрации связей Si–O, Si–C). Высокую термоустойчивость имеют полиорганосилоксаны, модифицированные введением связей Al–O, Ti–O, карборановых циклов, лестничные полисилексвиоксаны, полимеры со связями Si–C (карбосиланы), Si–N (силазаны).

Практическая значимость кремнийорганических связующих определяется прежде всего

высокой тепло- и термостойкостью материалов на их основе. При нагреве до 400°C в разрыхленных микрогелях и между ними проходят реакции между ранее экранированными активными группами.

Термоустойчивые полисилоксановые эластомеры перспективны для эластификации карбо- и гетероциклических полимеров, связующих, клеев, для изготовления эластичных формующих элементов, используемых в термокомпрессионной технологии [3, 4].

Заключение. Таким образом, свойства полимерных композиционных материалов определяются природой матрицы, наполнителя, объемным содержанием компонентов, технологическими параметрами их получения и отвер-

ждения. Получение термостойких композиционных материалов на основе полимерной матрицы – сложная многоуровневая задача, которая решается комплексом приемов: выбором термоустойчивых полимерных материалов либо олигомеров, отвердителей, пластификаторов, армирующих элементов; введением в состав полимерного материала минеральных дисперсных наполнителей; нахождением количества компонентов для достижения максимальных термостабильных свойств с сохранением при этом прочностных свойств; определением технологических режимов получения наполненных полимерных составов, пропитки волокнистых материалов и формования изделий.

Литература

1. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 660 с.
2. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
3. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
4. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2006. 624 с.
5. Михайлин Ю. А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 720 с.
6. Особенности релаксационных и структурных свойств анизотропных полимерных композитов / Г. М. Магомедов [и др.] // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: материалы 1-й Всерос. науч.-техн. конф., Нальчик, 3–9 июня, 2007 г. Нальчик, 2007. С. 105–109.
7. Постнов В. И. Технологические особенности формования ПКМ с улучшенными влагопоглощающими и теплостойкими свойствами // Сборник научных трудов, посвященный 60-летию Победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.: Современные технологии производства и управления в авиастроении / Ульянов. гос. техн. ун-т. Ульяновск, 2005. С. 118–124.
8. Технология изготовления корпуса опытного крупногабаритного межступенного отсека ракеты-носителя «Циклон-4» из углепластиков / А. М. Зиновьев [и др.] // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч. тр. / Нац. аэрокосм. ун-т им. Н. Е. Жуковского «ХАИ». 2013. Вып. 2. С. 7–17.
9. Статические испытания опытного межступенного отсека ракеты-носителя «Циклон-4» из углепластика / А. М. Зиновьев [и др.] // Авиационно-космическая техника и технология. 2013. № 4. С. 28–35.
10. Технология получения и физико-химические свойства препрегов ЛУ-П-0,1 + ЭНФБ и углепластиков на их основе / О. А. Караева [и др.] // Вестник Воронеж. гос. техн. ун-та. 2012. Т. 8, № 6. С. 60–62.
11. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 6. С. 51–57.
12. Зеленский Э. С. Армированные пластики – современные конструкционные материалы // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2001. Т. XLV, № 2. С. 56–74.
13. Хонджунь Л. Инновационная технология упрочнения композита, усиленного углеродным волокном // 2-й Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 09», Москва, 6–8 окт., 2009 г. М., 2009. С. 171–173.
14. Полимерная композиция и изделие, содержащее покрытие из нее: пат. 2226201 РФ, МПК 7 C 08 L 61/10, C 09 D 161/10,5/18 / Е. Н. Каблов, В. Т. Минаков, М. А. Дятлов; заявитель ФГУП «ВИАМ». № 2002134948/04; заявл. 25.12.2002; опубл. 27.03.2004. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2226201> (дата обращения: 20.04.2017).
15. Ананьева Е. С. Технологические характеристики пропиточных составов на основе эпокси-дианового связующего и полиметилен-*n*-трифенилбората при изготовлении стеклопластиковых препрегов // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 245–248.
16. Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate made therefrom: pat. 2014072818A1 USA, H05K1/0373 / Xian-Ping Zeng, Na-Na Ren, Biao Zhou; applicant Guangdong Shengyi Sci. Tech. Co.

17. Бабаханова М. Г. Разработка термостойких композиционных полимерных и эластомерных материалов // Композиционные материалы. 2009. № 1. С. 69–70.

18. Композиция для получения антикоррозионного, огнестойкого и теплоизоляционного покрытия, применение ее: пат. 2301241 РФ, МПК C 09 D 163/00, C 09 D5/08, C 09 D5/18, C 08 K7/22 / В. С. Беляев; заявитель В. С. Беляев. № 2005122002/04; заявл. 13.07.2005; опубл. 20.06.2007. URL: www.freepatent.ru/images/patents/164/2301241/patent-2301241.pdf (дата обращения: 20.04.2017).

19. Синтез и свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталимидинсодержащего бисфенола / Л. Н. Мачуленко [и др.] // Пласт. массы. 2011. № 6. С. 24–27.

21. Огнестойкие эластичные покрытия на кремнийорганическом связующем / Т. А. Рудакова [и др.] // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 8. С. 215–219.

22. Изучение влияния кремнийорганических модификаторов на свойства эпоксидодержащих связующих / Т. А. Акопова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2012. № 3. С. 70–72.

References

1. Mikhaylin Yu. A. *Spetsial'nyye polimernyye kompozitsionnyye materialy* [Special polymeric composite materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008. 660 p.
 2. Mikhaylin Yu. A. *Konstruktsionnyye polimernyye kompozitsionnyye materialy* [Structural polymeric composite materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2008. 822 p.
 3. Mikhaylin Yu. A. *Teplo-, termo- i ognestoykost' polimernykh materialov* [Heat-, thermal- and fire resistance of polymeric materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2011. 416 p.
 4. Mikhaylin Yu. A. *Termoustoychivyye polimery i polimernyye materialy* [Thermally stable polymers and polymeric materials]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2006. 624 p.
 5. Mikhaylin Yu. A. *Voloknistyye polimernyye kompozitsionnyye materialy v tekhnike* [Fibrous polymer composite materials in technology]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2011. 720 p.
 6. Magomedov G. M. [Features of the relaxation and structural properties of anisotropic polymer composites]. *Materialy 1-iy Vseros. nauch.-tekhn. konf. (Nanostruktury v polimerakh i polimernyye nanokompozity)* [Materials of the 1st Russia scientific-techn. conf. (Nanostructures in polymers and polymeric nanocomposites)]. Nalchik, 2007, pp. 105–109 (In Russian).
 7. Postnov V. I. [Technological features of molding PCM with improved moisture-absorbing and heat-resistant properties]. *Sbornik nauchnykh trudov, posvyashchenny 60-letiyu Pobedy v Velikoy Otechestvennoy voynie 1941–1945 gg. (Sovremennyye tekhnologii proizvodstva i upravleniya v aviastroenii)* [Collection of scientific works dedicated to the 60th anniversary of the Victory in the Great Patriotic War of 1941–1945 (Modern technologies of production and management in aircraft construction)]. Ulyanovsk, 2005, pp. 118–124 (In Russian).
 8. Zinov'yev A. M. The producing technology of the hull of an experimental large-scale interstage compartment of the carrier rocket "Cyclone-4" made from carbon fibre reinforced plastic. *Voprosy proektirovaniya i proizvodstva konstruktsiy letatel'nykh apparatov* [Questions of design and production of aircraft structures], 2013, issue 2, pp. 7–17 (In Russian).
 9. Zinov'yev A. M. Static tests of the experimental interstage compartment of the "Cyclone-4" booster rocket from the carbon-plastic carbon fibre reinforced plastic. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya* [Aerospace engineering and technology], 2013, no. 4, pp. 28–35 (In Russian).
 10. Karaeva O. A. The production technology and physicochemical properties of LU-P-0.1 + ENPB prepgs and carbon plastics on their basis. *Vestnik Voronezh. gos. tekhn. un-ta* [Bulletin of Voronezh. state tech. university], 2012, vol. 8, no. 6, pp. 60–62 (In Russian).
 11. Borodulin A. S. Nanomodifiers for polymer composite materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic guide], 2012, no. 6, pp. 51–57 (In Russian).
 12. Zelenskiy E. S. Reinforced plastics – modern construction materials. *Ros. khim. zhurn. (Zhurn. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleva)* [Russian chemical journal (Journal of the Russian chemical society named after D. I. Mendeleyev)], 2001, vol. XLV, no. 2, pp. 56–74 (In Russian).

13. Honzhun' L. [Innovative technology of hardening of composite reinforced with carbon fiber]. 2-й Международный форум по нанотехнологиям "Rusnanotech 09" [2nd International Nanotechnology Forum "Rusnanotech 09"]. Moscow, 2009, pp. 171–173 (In Russian).
14. Kablov E. N., Minakov V. T., Dyatlov M. A. *Polimernaya kompozitsiya i izdeliye, soderzhashchee pokrytie iz nee* [A polymer composition and article containing a coating therefrom]. Patent RF, no. 2226201, 2004.
15. Anan'yeva E. S. Technological characteristics of impregnating compositions on the basis of epoxydian binder and polymethylene-p-triphenylborate in the manufacture of fiberglass prepgres. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2008, no. 3, pp. 245–248 (In Russian).
16. Xian-Ping Zeng, Na-Na Ren, Biao Xhou. Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate made therefrom. Patent USA, no. 2014072818A1, 2014.
17. Babakhanova M. G. Development of heat-resistant composite polymer and elastomeric materials. *Kompozitsionnye materialy* [Composite materials], 2009, no. 1, pp. 69–70 (In Russian).
18. Belyaev V. S. *Kompozitsiya dlya polucheniya antikorrozionnogo, ognestoykogo i teploizolyatsionnogo pokrytiya, primeneniye ee* [Composition for the production of anticorrosive, fire-resistant and heat-insulating coating, application of it]. Patent RF, no. 2301241, 2007.
19. Machulenko L. N. Synthesis and properties of phenol-formaldehyde copolymers based on mixtures of phenol and phthalimide-containing bisphenol. *Plast. massy* [Plastics], 2011, no. 6, pp. 24–27 (In Russian).
20. Macao Tomioka, Manabu Kaneko, Kazutami Mitani. Epoxy resin composition, prepreg, and fiber-reinforced composite material. Patent USA, no. 2013338266A1, 2013.
21. Rudakova T. A. Fireproof protective coatings on silicone binder. *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskiye nauki* [News of SFedU. Technical science], 2013, no. 8, pp. 215–219 (In Russian).
22. Akopova T. A. Study of the effect of organosilicon modifiers on the properties of epoxy-containing binders. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Successes in chemistry and chemical technology], 2012, no. 3, pp. 70–72 (In Russian).

Информация об авторах

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Шутова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Глоба Анастасия Ивановна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.i.globa@yandex.ru

Information about the authors

Sabadakha Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Shutova Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Globa Anastasiya Ivanovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.i.globa@yandex.ru

Поступила 25.04.2017