

УДК 66.017

*Е.А. Котова¹, В.В. Автаев¹, В.С. Ерасов¹, И.В. Гулина¹***ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЕНОПОЛИМЕРОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-11-11

Рассмотрены различные методы микроскопического количественного анализа структуры с использованием лазерного сканирующего микроскопа.

Предложен метод оценки условного размера ячеек пенополимера, состоящего из двух фаз – полимера-основы и пустоты, заполненной газообразным веществом, путем вписывания окружности в профиль поверхности ячеистой структуры с элементарным структурным элементом в виде трехмерного многогранника. Обозначены проблемы оценки структур, имеющих развитый рельеф, по двухмерным изображениям с оптического микроскопа.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 2].

Ключевые слова: пенополимер, ячеистая структура, лазерный сканирующий микроскоп, 3D-изображение поверхности, профиль рельефа поверхности, размер ячейки.

The article describes the various methods of quantitative analysis of microscopic structures using a laser scanning microscope.

A method for estimating the relative size of the foam cells, consisting of two phases - the base polymer and the void filled with a gaseous substance, by inscribing circle profile in cellular surface structure with elementary structural element in the form of a three-dimensional polyhedron, is offered. The problems of assessment structures with developed relief, as two-dimensional images from an optical microscope, are shown.

Work is executed as part of the comprehensive scientific direction 2. «Fundamentally-oriented research, qualification of materials, non-destructive testing» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1, 2].

Keywords: foam, cellular structure, laser scanning microscope, 3D image of the surface, profile of the surface topography, size of the cell.

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

Вспененные пластмассы (пенополимеры) на основе полиимидов [3] с применением специальных добавок имеют широкий диапазон рабочих температур, пожаробезопасны, инертны в коррозионном отношении, грибостойки, устойчивы к радиационному воздействию и ультрафиолетовому излучению, обладают высокими диэлектрическими характеристиками. Плотность пенополимеров может варьироваться в широких пределах, определяя наименование и сферу применения: от сверхлегких (3–10 кг/м³) до супертяжелых (от 500 кг/м³ и более). Причем чем меньше плотность пенополимера, тем ниже его прочность. При определенном уровне плотности пенополимер становится функциональным материалом, например, для гашения вибрации, шумопоглощения, теплоизоляции и др. Лидером производства полиимидных пенополимеров конструкци-

онного назначения является компания Evonic (Германия), которая выпускает их под торговой маркой Rohacell. Они используются при изготовлении силовых стрингер-профилей несущих конструкций сложной формы длиной до 2,5 м. Лопасть вертолета, выполненная по технологии внутриволокнистого прессования, с использованием полиимидного пенополимера в качестве материала сердцевины (пенонаполнитель) в 5 раз дешевле аналогичной лопасти, изготовленной с использованием сотового наполнителя, и имеет эксплуатационный ресурс, превосходящий ресурс аналога в 7 раз [4, 5]. Использование полиимидных пенополимеров в составе многослойных сэндвич-конструкций позволяет значительно снизить трудоемкость изготовления, а значит – и стоимость деталей [6].

Для разработки пенополимеров с заданными эксплуатационными показателями необходимо решить задачу определения связи пористой структуры с физико-механическими свойствами. Известно, что свойства пенополимеров зависят от размеров пор, их формы (степень вытянутости, степень замкнутости), а также от соотношения полимера в узлах и стенках ячеек, толщины стенок ячеек, размеров тяжей и узлов ячеек [7].

В работе [8] показано, что получаемые в результате вспенивания структурные ячейки пенополимера могут быть вытянуты вдоль направления вспенивания и по своей конфигурации близки к эллипсоидам вращения, у которых большая ось эллипсоида соответствует направлению вспенивания. Аналогично при формировании пенополимеров с открытопористой ячеистой структурой длина ребер ячеек вдоль направления вспенивания превосходит длину ребер иной ориентации (рис. 1). Для оценки структуры вводится параметр анизотропии A , равный отношению длин ребер, ориентированных относительно вспенивания в продольном и поперечном направлениях. Если технология получения пенополимера позволяет обеспечить равномерное вспенивание по всем направлениям, то $A=1$. В общем случае $A \geq 1$. Пенополимер с открытопористой структурой в направлении вспенивания характеризуется наименьшими значениями податливости, пределов прочности при растяжении и сжатии [8, 9].

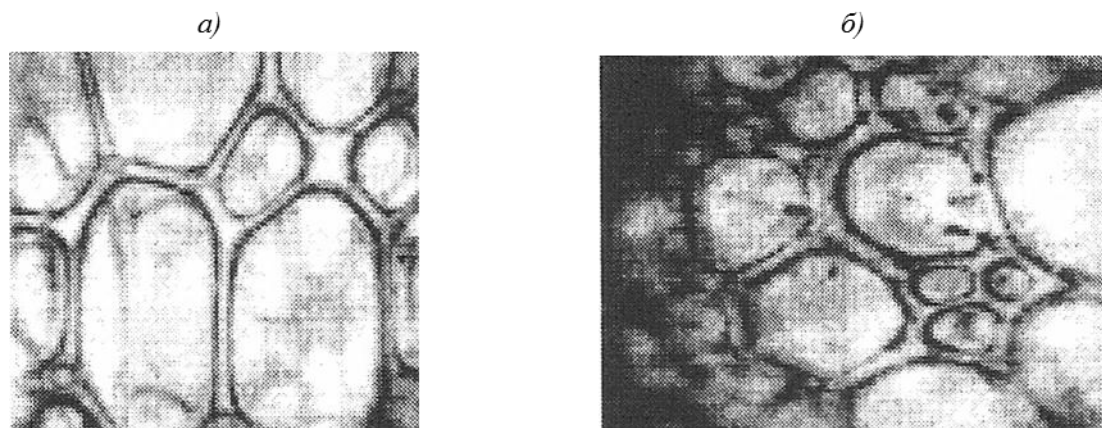


Рис. 1. Вид структуры открытопористых пенополимеров в сечении, параллельном (а) и перпендикулярном (б) направлению вспенивания [8]

Существует метод микроскопического количественного анализа пористой структуры различных строительных материалов, который соответствует требованиям ГОСТ 22023–76 [10]. Для определения объемного содержания пор по этому ГОСТ применяют известный метод Д.А. Глаголева для выявления структуры естественных пород. Поэтому существует необходимость разработки специальных методик для микроскопического изучения структуры пористых пенополимеров, которые должны учитывать параметры равномерности структуры материала, в том числе размеры пор и толщину стенок между ними, а также процентное содержание фракций пор по объему.

Это позволило бы установить зависимость между плотностью и преобладающим размером пор, различие в пористости пенополимеров различных видов; выявить оптимальное содержание газообразователей, обеспечивающих наиболее равномерную мелкопористую структуру.

Широкое распространение в обобщенной оценке силовых элементов макроструктуры получил метод Раша [11, 12] – по диаграммам сжатия образцов эластичного пенополимера:

$$\sigma = E_n \cdot \varepsilon \cdot F(\varepsilon), \quad (1)$$

где E_n – модуль упругости пенополимера при сжатии, ГПа; $F(\varepsilon)$ – функция, зависящая от деформации и геометрического строения пор.

Функция $F(\varepsilon)$ выражается в виде степенной зависимости

$$F(\varepsilon) = a \cdot \varepsilon^{-p} + b \cdot \varepsilon^{-q}, \quad (2)$$

где a, b, p, q – эмпирические константы.

Эмпирические константы a, b, p, q в формуле (2) характеризуют форму диаграммы деформирования с помощью следующих величин: деформации потери устойчивости тяжей, средней величины наклона функции $F(\varepsilon)$ после потери устойчивости тяжей и минимального значения функции при минимальной деформации $F(\varepsilon_{\min})$. При всей практической ценности данного метода следует отметить его малую информативность для последующего прогнозирования свойств, поскольку отсутствует связь эмпирических констант с микромеханизмами деформирования пенополимера. При этом расчет напряжений проводится по геометрическому поперечному сечению образца и не соответствует реальному уровню напряжений. Поэтому для разработки унифицированной модели деформирования пенополимеров, исходя из свойств полимера-основы, необходимо определить минимально необходимую площадь сечения образца, мало зависящую от колебаний размеров пор, а также разработать методику оценки истинного рабочего сечения образца пенополимера при испытании.

Материалы и методы

Материалом для исследования в данной работе являлся пенополимер марки Rohacell 51A. Объектом исследования служил образец размером 50×50×50 мм, вырезанный из полуфабриката (пеноблока), представленного на рис. 2.

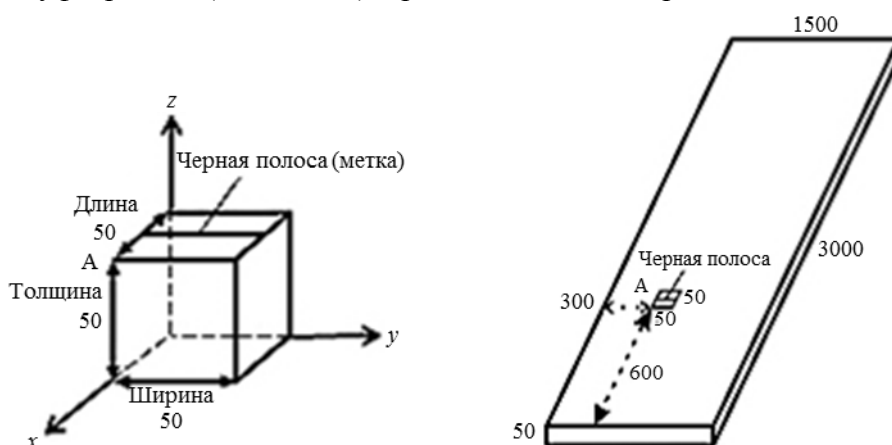


Рис. 2. Размеры (в мм) полуфабриката и место вырезки образца из пенополимера марки Rohacell 51A для исследования

Исследовали структуру пенополимера марки Rohacell 51A в трех взаимно перпендикулярных плоскостях для определения размерных параметров ячеек образца. Выполняемые в работе задачи включали:

- получение изображений поверхностей образца на измерительном конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Lext OLS 4100 (Olympus, Япония) в оптическом и лазерном режимах [13, 14];
- анализ полученных изображений для оценки параметров структуры (условный размер ячеек) образца пенополимера в трех взаимно перпендикулярных плоскостях с помощью различных методов;
- оценку степени вытянутости ячеек, характеризующейся коэффициентом формы ячеек, который равен отношению длины ячеек к их ширине;
- отработку методики определения площади рабочего сечения образца при испытаниях на сжатие для повышения точности определяемых механических характеристик пенополимера.

При съемке образца с помощью измерительного конфокального лазерного сканирующего микроскопа в оптическом режиме часть изображений поверхности образца находятся не в фокусе, поскольку поверхность образца обладает развитым рельефом. Поэтому для решения поставленных задач производили съемку изображений поверхностей образца в лазерном режиме с построением 3D-изображения поверхности, что позволяет получить сфокусированное изображение по всей высоте рельефа поверхности образца пенополимера (рис. 3).

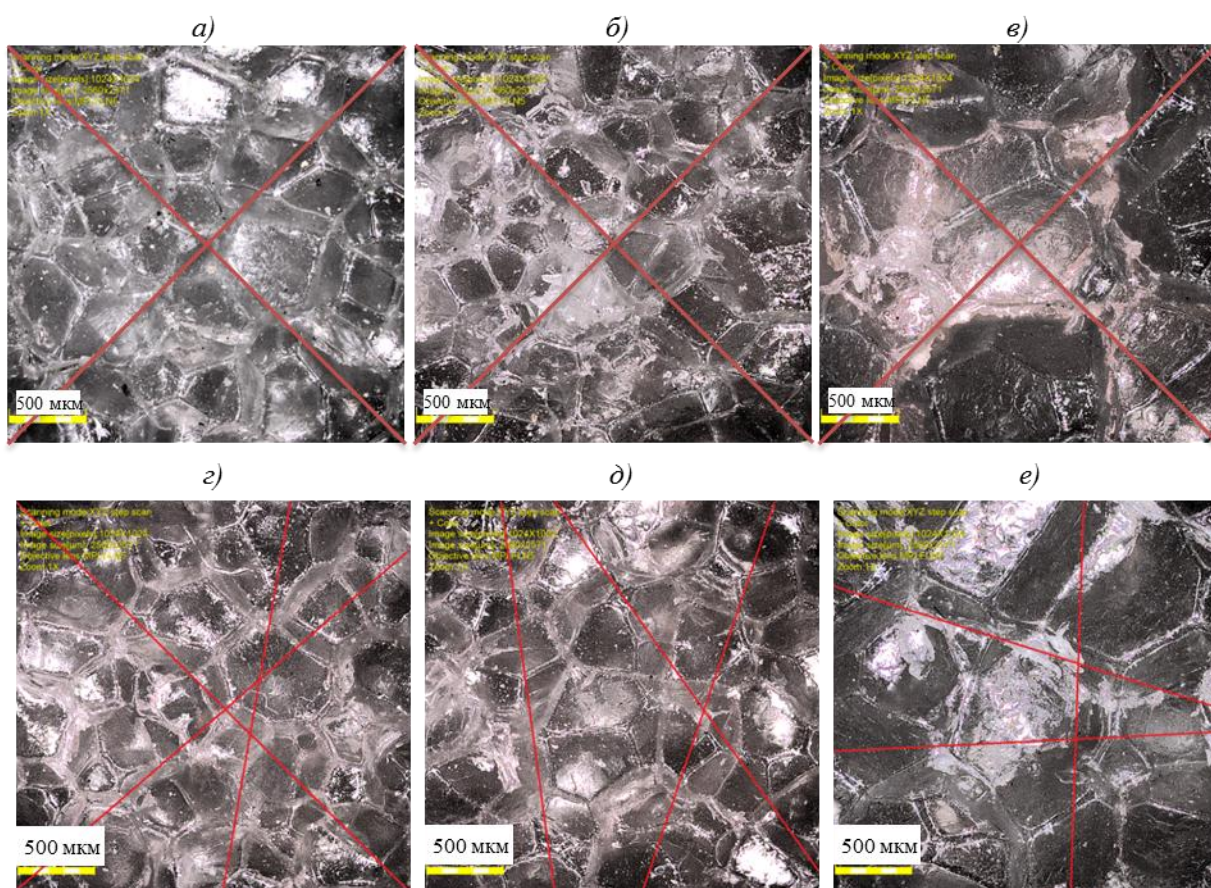


Рис. 3. Фотографии поверхностей образца, полученные при съемке при увеличении $\times 5$, для оценки размера ячеек пенополимера по методам 1 (*a–в*) и 2 (*z–e*) в плоскостях *xz* (*a*), *yz* (*б*) и *xy* (*в*)

Из-за отсутствия стандартизованных методик для оценки условного размера ячеек исследуемого пенополимера по полученным изображениям поверхности применяли следующие методики из ГОСТ 5639–82 [15]: подсчет пересечений границ зерен (метод 1), а также метод измерения длин хорд (метод 2).

По методу 1 подсчет пересечений ячеек проводили на двух взаимно перпендикулярных отрезках прямых длиной 3,62 мм (при увеличении $\times 5$), проведенных в каждом из пяти мест изображений поверхности исследуемого пенополимера в плоскостях xz , yz , и xu (рис. 3, a – b). Расчеты по методу 1 среднего условного размера ячеек исследуемого пенополимера в плоскостях xz , yz и xu образца представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

**Расчет среднего условного размера ячеек пенополимера марки Rohacell 51A
в плоскости xz образца (метод 1)**

Количество полей зрения	Общая длина отрезков по 3,62 мм	Число пересечений в каждом поле зрения на двух прямых					Общее число пересечений	Средний условный диаметр d_L , мм
		1	2	3	4	5		
5	$5 \cdot 2 \cdot 3,62 = 36,2$	25	30	28	28	27	138	$36,2/138 = 0,262$

Таблица 2

**Расчет среднего условного размера ячеек пенополимера марки Rohacell 51A
в плоскости yz образца (метод 1)**

Количество полей зрения	Общая длина отрезков по 3,62 мм	Число пересечений в каждом поле зрения на двух прямых					Общее число пересечений	Средний условный диаметр d_L , мм
		1	2	3	4	5		
5	$5 \cdot 2 \cdot 3,62 = 36,2$	27	34	28	23	23	135	$36,2/135 = 0,268$

Таблица 3

**Расчет среднего условного размера ячеек пенополимера марки Rohacell 51A
в плоскостях xu образца (метод 1)**

Количество полей зрения	Общая длина отрезков по 3,62 мм	Число пересечений в каждом поле зрения на двух прямых					Общее число пересечений	Средний условный диаметр d_L , мм
		1	2	3	4	5		
5	$5 \cdot 2 \cdot 3,62 = 36,2$	14	15	16	14	15	74	$36,2/74 = 0,489$

По методу 2 в каждом из пяти мест поверхности образца исследуемого пенополимера в плоскостях xz , yz и xu , снятых при увеличении $\times 5$, измерение размеров (длин хорд) ячеек проводили на трех прямых (рис. 3, c – d), проведенных с таким расчетом, чтобы каждая из них пересекала не менее 10 ячеек. При этом увеличение подбирали так, чтобы на исследуемой поверхности было не менее 50 ячеек. Длина прямых составила от 1,96 до 3,73 мм.

Значения длин хорд относили к определенной размерной группе. Подсчитывали количество длин хорд каждого размера по всем линиям, затем определяли относительную долю размеров ячеек в процентах с определенной длиной хорды. Результаты расчетов показали, что в структуре исследуемого пенополимера в плоскости xz образца преобладают ячейки с размером от 0,152 до 0,2 мм (21%). При этом наибольшее количество ячеек в плоскости xz образца (с учетом соседних интервалов длин хорд) попадает в интервалы размеров от 0,15 до 0,20 и от 0,25 до 0,30 мм. В плоскости yz образца преобладают ячейки с размером от 0,151 до 0,198 мм (19,8%). При этом наибольшее количество ячеек в плоскости yz образца попадает в интервалы размеров от 0,15 до 0,20 и от 0,30 до 0,35 мм. В плоскости xu образца преобладают ячейки с размером от

0,255 до 0,3 мм (13,2%). При этом наибольшее количество ячеек в плоскости xu образца попадает в интервалы размеров от 0,15 до 0,20; от 0,20 до 0,25 и от 0,30 до 0,35 мм.

Вышеприведенные методы предназначены для оценки условных размеров зерен на плоских поверхностях шлифов металлических сплавов и не дают достаточной точности при получении характеристик структурных элементарных ячеек (размера пор, толщины стенок) пенополимеров с развитым рельефом поверхности, поскольку несколько условных пор на 2D-изображении являются гранями одной поры 3D-изображения.

В связи с технологическим процессом пенообразования трехмерную модель пенополимеров можно сравнить с моделью «мыльных пузырей», где многоочаговый рост зародышей сферических пор при химической реакции приводит к их взаимному столкновению и образованию между ними плоскостей (стенок пенополимера) в виде полигональных структур (трехмерных многогранников). Для точного описания таких трехмерных многогранников потребуются сложные исследования, однако проводить их не имеет смысла, поскольку процесс структурообразования носит стохастический характер, и каждый новый образец пенополимера будет обладать своей уникальной структурой, а также, соответственно, и свойствами.

Для оценки среднего условного размера ячейки исследуемого пенополимера предложен метод вписывания окружности в профиль 3D-изображения поверхности образца (метод 3). Профиль 3D-изображения поверхности получали с помощью программного пакета, идущего в комплекте с измерительным конфокальным лазерным сканирующим микроскопом.

Для сравнительной оценки условного размера ячеек пенополимеров предлагается использовать метод 3 – вписывания окружности в профили 3D-изображений поверхности, полученных произвольно при съемке поверхности образца в лазерном режиме микроскопа (рис. 4).

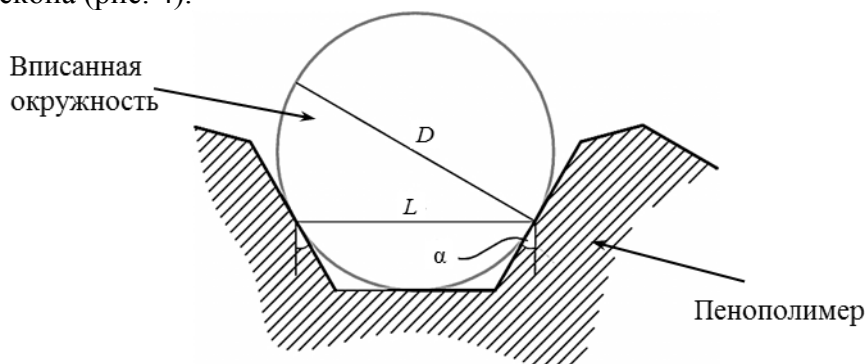


Рис. 4. Схематичное изображение окружности, вписанной в профиль поверхности образца пенополимера

По полученному профилю 3D-изображения поверхности измеряют углы наклона α двух противоположных граней ячейки относительно оси съемки и расстояние между центрами боковых граней L . При этом в качестве угла α принимается усредненный угол наклона боковых граней. Расчет диаметра вписанной окружности проводится по формуле:

$$D=L/\cos\alpha. \quad (3)$$

Пример полученных 3D-изображений поверхности образца пенополимера марки Rohacell 51A и расчеты среднего условного размера ячейки представлены на рис. 5 и в табл. 4.

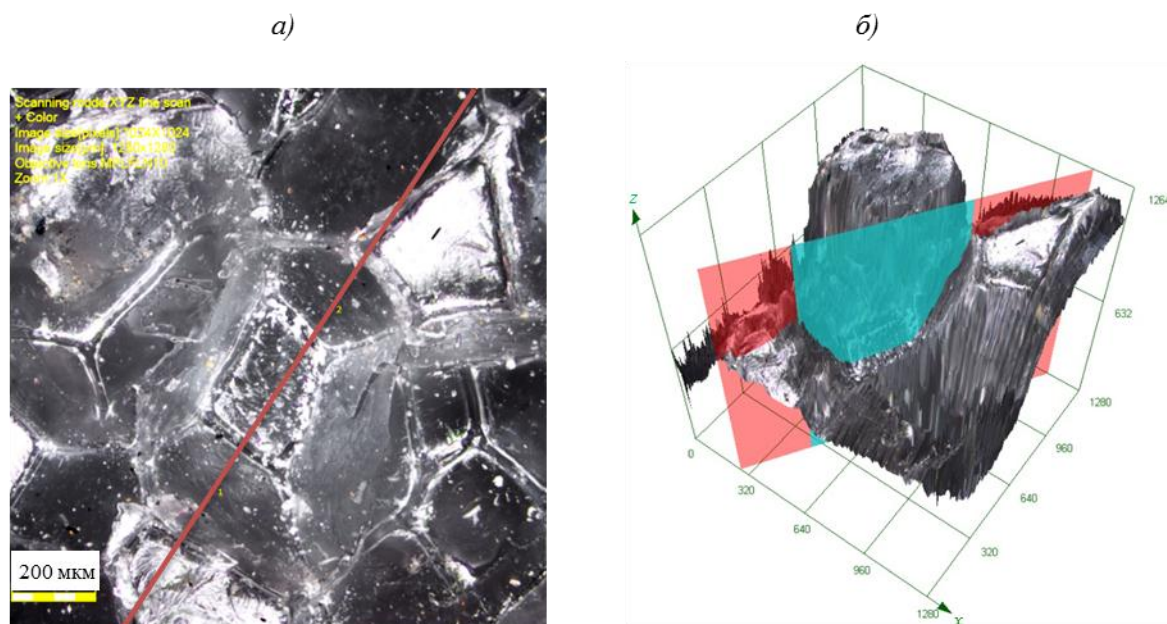


Рис. 5. Поверхность (с порой) образца пенополимера, полученная при съемке в лазерном режиме (а), и соответствующее ей 3D-изображение рельефа поверхности (б)

Таблица 4

**Расчет среднего условного размера ячеек пенополимера марки Rohacell 51A
в плоскостях xz , yz и xy образца**

Плоскость образца	Количество измерений	Диаметр* вписанной окружности для характеристики размера ячейки, мм
xy	5	$\frac{0,763}{0,693-0,860}$
xz	5	$\frac{0,455}{0,326-0,540}$
yz	5	$\frac{0,559}{0,443-0,638}$

* В числителе – среднее значение, в знаменателе – минимальное и максимальное значения.

По данным, приведенным в табл. 4, представляется возможным оценить степень вытянутости ячеек, равную отношению длины ячеек к их ширине. Значение степени вытянутости ячеек пенополимера марки Rohacell 51A составило 1,5.

Поскольку пенополимер является пористым материалом, площадь рабочего сечения образца при испытании будет меньше геометрической площади. Отработку методики оценки площади рабочего сечения образца пенополимера проводили по снятым в лазерном режиме (при увеличении $\times 10$) изображениям поверхностей образца в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (с построением 3D-изображения поверхностей). С помощью программных методов и инструментария микроскопа проведена съемка части рельефа поверхностей образца, высота профиля которого достигала 1,218 мм в плоскости xy (рис. 6). Значение рабочего сечения образца можно получить сшивкой изображений поверхности в различных полях зрения. Следует отметить, что кроме программных методов определения рабочего сечения образца использовался метод окрашивания поверхности образца контрастной жидкостью, который не дал желаемых результатов в связи со сложностью равномерного окрашивания всей поверхности образца и повторяемостью результата окрашивания (затекание и наслаивание контрастной жидкости).

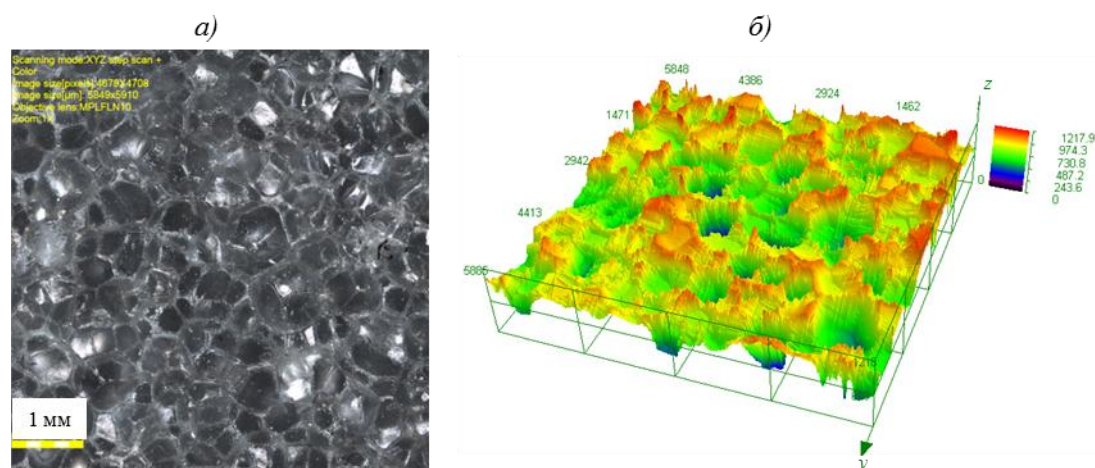


Рис. 6. Поверхность образца пенополимера (в плоскости $xу$) (а), полученная при съемке в лазерном режиме с помощью сшивки изображений, и соответствующее ей 3D-изображение рельефа поверхности (б)

По результатам обработки 3D-изображения поверхности образца пенополимера, приведенного на рис. 6, б, построен график плотности распределения высоты рельефа поверхности (рис. 7). По наиболее «плотному» слою рельефа (со значениями высоты рельефа, представленными наибольшее число раз, – область розового цвета), отсекая «пики» и «впадины», определяли площадь поверхности образца пенополимера. В данном случае значение площади поверхности образца пенополимера составляет $18,25 \text{ мм}^2$, что меньше на 47% по сравнению с геометрической площадью ($34,57 \text{ мм}^2$).



Рис. 7. График плотности распределения значений экстремумов рельефа поверхности образца пенополимера в плоскости $xу$, снятого в лазерном режиме с помощью сшивки изображений

Выделенному слою рельефа на рис. 6, б соответствует угол наклона боковых граней α , равный 30,5 град, что соизмеримо со средним значением углов α (34,1 град) при расчете размеров отдельных ячеек пенополимера в плоскости $xу$ по методу 3.

Результаты и заключения

В данной работе рассмотрены различные методы микроскопического количественного анализа структуры пенополимеров с использованием измерительного конфокального лазерного сканирующего микроскопа для оценки размеров ячеек.

Ввиду того, что ячейки пенополимера включают в себя две фазы (полимер-основа и пустота, заполненная воздухом или другим газообразным веществом),

предложен метод оценки условного размера ячеек пенополимера путем вписывания окружности в профиль поверхности пенополимера с элементарным структурным элементом в виде трехмерного многогранника (додекаэдра, ромбододекаэдра и т. д.). Данный подход позволяет определять оптимальные размеры и разрабатывать формы образцов для механических испытаний, а также оценивать поведение конструкций при механическом нагружении.

На примере пенополимера марки Rohacell 51A проведены измерения размеров ячеек в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. Обозначены проблемы оценки структур, имеющих развитый рельеф, по 2D-изображениям с оптического микроскопа.

Показано, что методы 1 и 2 не позволяют объективно оценить размер ячеек пенополимера марки Rohacell 51A в плоскостях xz , yz и $xу$ образца, поскольку реализация данных методов осуществляется по 2D-изображениям поверхности без учета развитого рельефа исследуемого пенополимера. По сравнению с данными методами метод вписывания окружности в профили 3D-изображений поверхности пенополимера показал величину размера ячеек в среднем в 1,5–2 раза больше, а также выявил различия в размерах ячеек по трем плоскостям образца. По результатам измерений определено значение степени вытянутости ячеек, от которого зависят механические свойства образца.

Проведена отработка методики оценки площади рабочего сечения образца пенополимера марки Rohacell 51A для расчета действующих напряжений при испытаниях на сжатие. С помощью программных методов и инструментария лазерного сканирующего микроскопа проведена съемка части рельефа поверхностей образца, высота профиля которого достигала 1,218 мм. Показано, что для поверхности образца пенополимера в плоскости $xу$ с геометрической площадью 34,57 мм², значение реальной площади поверхности меньше на 47%. Эти данные будут скорректированы в последующих работах с учетом измерений толщины стенок ячеек пенополимера.

Выявленная при исследовании рельефа пенополимера структура трехмерных многогранников свидетельствует о наличии локальных зон концентрации напряжений в местах соединений плоских граней, ориентация которых соответствует схеме нагружения по *моде* I линейной механики разрушения. Наименьший телесный угол между гранями пенополимера обнаружен в плоскости $xу$, он почти в 2 раза меньше минимальных телесных углов в двух других плоскостях и равен ~62 град. Согласно представлениям линейной механики разрушения более острые концентраторы напряжений приведут к более высокому уровню локальных перенапряжений при испытаниях, что в конечном счете окажет влияние на механические свойства пенополимера.

ЛИТЕРАТУРА

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. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 440–448.
3. Каблов Е.Н., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Столянков Ю.В., Румянцева Т.В. Пенополиимиды // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-9-9.
4. Дорошенко Н.И., Чурсова Л.В. Эволюция материалов для лопастей вертолетов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 16–18.
5. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.

6. Столянков Ю.В., Бейдер Э.Я., Платонов М.М., Петрова Г.Н. Устройство для механической обработки вспененных полимерных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №5. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-8-8.
7. Дементьев А.Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров: автореф. дис. на соиск. ученой степени д-ра техн. наук. М., 1997. 42 с.
8. Черноус Д.А., Шилько С.В. Исследование упругой анизотропии открытопористых материалов // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. №2. С. 79–84.
9. Яковлев Н.О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S4. С. 50–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-50-54.
- 10.ГОСТ 22023–76. Материалы строительные. Метод микроскопического количественного анализа структуры. М., 1976 (не действует, отменен в РФ).
- 11.Rush K.C. Load-compression behavior of flexible foams. // J. Appl. Pol. Sci., 1969. Vol. 13. No 11. P. 2297–2311.
- 12.Rush K.C. Load-compression behavior of brittle foams. // J. Appl. Pol. Sci., 1970. Vol. 14. No 5. P. 1263–1276.
- 13.Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
- 14.Лавров А.В., Ерасов В.С., Ночовная Н.А., Котова Е.А. Исследование ансамбля вторичных трещин вблизи усталостного излома в образце из титанового сплава BT23M // Деформация и разрушение материалов. 2016. №6. С. 42–45.
- 15.ГОСТ 5639–82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. М.: Издательство стандартов, 2003. 21 с.