

УДК 678.8:620.1

М.А. Гусева¹

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА ИСПЫТАНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44

Реологические испытания позволяют определить поведение материала при воздействии внешних нагрузок, оценить его технологические и эксплуатационные характеристики и параметры. Представлены примеры применения реологического метода для прогнозирования поведения различных полимерных систем на начальной стадии разработки. Рассмотрены результаты испытаний образцов пленочного кремнийорганического связующего, исходных компонентов для лакокрасочного гидрофобного покрытия на основе политетрафторэтиленов, а также модельных композиций для литья по выплавляемым моделям.

Ключевые слова: реологические испытания, вязкость, термомеханическая кривая, полимерное связующее, модельная композиция, разработка полимерных материалов.

М.А. Guseva¹

THE USE OF THE RHEOLOGICAL TESTS IN THE DEVELOPMENT OF POLYMERIC MATERIALS FOR VARIOUS PURPOSES

Rheological tests allow to determine the behavior of the material under the influence of external loads, to evaluate its technological and operational characteristics and parameters. Presents examples of the application of the rheological method for predicting the behavior of various polymer systems at the initial stage of development. Reviewed the results of tests of samples of a film silicone binder, the initial components for the paint coating based on polytetrafluorethylene, as well as model composition for investment casting.

Keywords: rheological tests, viscosity, thermomechanical curve, polymeric binding, model composition, development of polymer material.

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

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются во всех отраслях промышленности благодаря своим физико-механическим и весовым характеристикам, которые можно варьировать в зависимости от условий эксплуатации. ПКМ – многокомпонентный материал, состоящий из органического полимера (полимерное связующее, матрица) и армирующего наполнителя. Матрица связывает наполнитель, обеспечивая монолитную конструкцию, защищает наполнитель от вредного воздействия внешней среды и распределяет нагрузку внутри материала. Изменение в составе материала соотношения матрицы и наполнителя позволяет получать материалы с заданными физико-химическими свойствами – прочностью, теплостойкостью, абразивной стойкостью и т. д. [1–5].

Стадии технологического процесса получения композиционного материала включают совмещение компонентов рецептуры, хранение и переработку (как правило, в диапазоне температур от -20 до $+250^{\circ}\text{C}$ и выше). Каждый из этапов технологического процесса требует от матрицы определенного стабильного уровня вязкостных характеристик, особенно этот параметр важен при серийном производстве ПКМ. Реологические испытания материала на основе разработанной рецептуры позволяют определить его поведение при воздействии внешних нагрузок, изучить зависимость структурно-механических изменений от режимов деформирования и условий нагружения.

В настоящее время наибольшее применение получили ПКМ на основе эпоксидных олигомеров благодаря хорошим адгезионным характеристикам, водостойкости, высоким физико-механическим свойствам и технологичности. Одним из актуальных направлений являются также исследования в области терморезистивных полимеров, обладающих повышенной термостойкостью, – в частности, полициануратных композиций, которые широко применяются для получения высокотермостойких материалов.

Использование модификаторов матрицы также позволяет значительно улучшить реокинетические свойства и жизнеспособность связующего [6–10]. Например, теплостойкость полимерного материала характеризуется температурой стеклования, выше которой возможны изменения прочности, формоустойчивости и др. Присутствие наполнителя и его распределение по объему матрицы может привести к повышению деформационной устойчивости материала в области выше температуры стеклования. Предварительный анализ реологических свойств компонентов рецептур полимерных связующих и покрытий позволяет уже на стадии разработки материала оценить его технологические характеристики и параметры – продолжительность и кинетику отверждения, вязкость, пластичность, температуру совмещения с модификаторами, переход из одного физического состояния в другое (плавление, размягчение), концентрационные соотношения компонентов, теплостойкость. Процессам совмещения термопластичных модификаторов различных классов с эпоксидными олигомерами на основе реологического поведения этих соединений посвящены работы [11–14]. В работе [15] представлены результаты подбора оптимального режима прессования для стеклопластиков на основе значений вязкости связующего в препреге.

Данная работа представляет результаты реологических испытаний на начальных стадиях разработки пленочного кремнийорганического связующего, покрытия с гидрофобными свойствами на основе низкомолекулярного политетрафторэтилена (ПТФЭ), а также модельных композиций для изготовления выплавляемых моделей лопаток газотурбинных двигателей (ГТД).

Материалы и методы

Реологические испытания образцов проводили на реометре AR2000ex (фирмы TA Instruments) – подробнее метод описан в работе [16].

Образцы кремнийорганического пленочного связующего исследовали в осциллирующем режиме при динамическом изменении температуры в диапазоне 30 – 110°C с постоянной нагрузкой 1 Гц, а также при изотермической выдержке при 70°C с переменной нагрузкой – от $0,1$ до 100 Гц.

Исследования образцов низкомолекулярных фторполимеров проводили в двух измерительных режимах: при динамическом нагреве в ротационном режиме в диапазоне 70 – 200°C с постоянной скоростью сдвига $0,2$ c^{-1} и в осциллирующем режиме в диапазоне температур 50 – 350°C с приложением нагрузки $0,1$ и 1 Гц.

Определение зависимости вязкости образцов модельных композиций проводили в ротационном режиме при динамическом изменении температуры от 50 до 150°C .

Результаты и обсуждение

Кремнийорганические связующие

Кремнийорганические олигомеры широко применяют в связующих для получения изделий различного назначения – защитных покрытий, слоистых конструкций, герметизирующих материалов и т. д., благодаря высокой теплостойкости, высоким диэлектрическим свойствам, радиопрозрачности, водоотталкивающим свойствам и химической стойкости [17–20].

Кремнийорганические полимеры (полисилоксаны) имеют в своем строении атомы кремния, связанные кислородными мостиками. Из-за высокой гибкости полимерных цепей и объемности подвижных атомов кремния межмолекулярные взаимодействия слабые. В результате это приводит к микрогелевому эффекту в отвержденных образцах с образованием редкосетчатой структуры. При повышении температуры микрогели разрыхляются с сохранением механических свойств [18].

На рис. 1 представлена реологическая кривая образца пленочного кремнийорганического связующего. Из первоначально полученных данных можно определить, при какой температуре происходит размягчение образца, происходят ли дополнительные взаимодействия внутри многокомпонентной системы, а по значению вязкости в диапазоне температур 70–100°C оценить возможности связующего для использования его в различных технологических процессах получения композиционных материалов (пропитка под давлением, формование и т. п.). В данном случае снижение значения вязкости происходит плавно: от $\sim 10^4$ Па·с при комнатной температуре до 1 Па·с при 100°C. Образец остается гомогенным с увеличением температуры, размягчается до расплава; расслоения или выделения каких-либо компонентов системы не наблюдается; при охлаждении образец остается мягким, сохраняя свою форму.

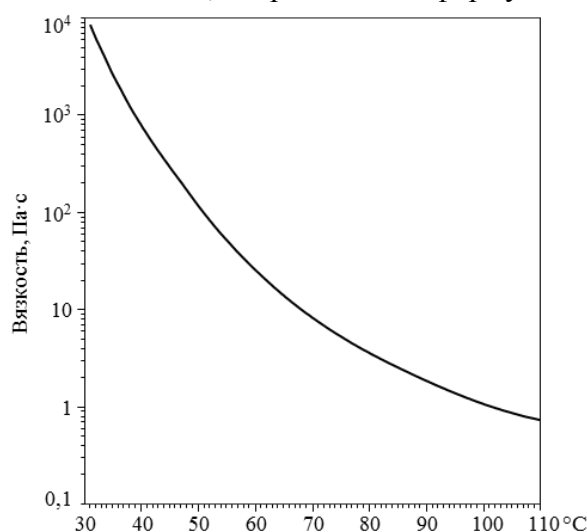


Рис. 1. Реологическая кривая кремнийорганического связующего в динамическом режиме изменения температуры

Математическая обработка пересчета частоты приложенной нагрузки в скорость сдвига проводилась с помощью установленного программного обеспечения по правилу Сох-Merz. Этот способ расчета устанавливает зависимость между динамической вязкостью (η), установившейся в режиме сдвига, и комплексной вязкостью $\ln[\eta]$. В диапазоне малых сдвигов (до 10 с^{-1}) отсутствует изменение общего значения вязкости (рис. 2). В области большого сдвига ($>10^2 \text{ с}^{-1}$) такая зависимость появляется – значения вязкости

растут с увеличением скорости сдвига. Такое поведение течения полимеров характерно для дилатантных систем, когда происходит расширение материала за счет уменьшения плотности молекулярной сетки при сдвиге, что приводит к повышению сопротивления сдвига и росту вязкости [21]. Подобное поведение, присущее высококонцентрированным суспензиям, имеет название «сдвиговое утолщение», которое характерно для керамических суспензий.

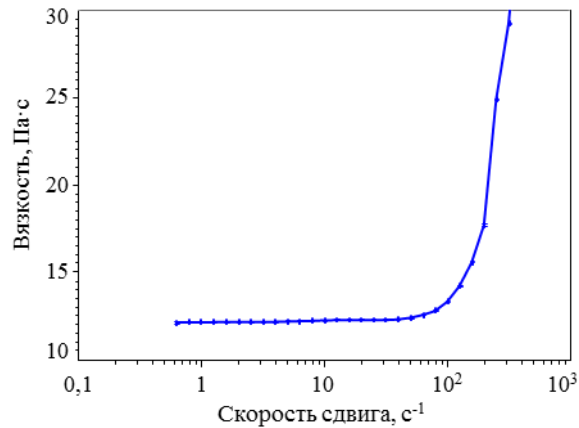


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости образца кремнийорганического связующего от скорости сдвига при температуре 70°C

На рис. 3 представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига образца кремнийорганического связующего. В области малых значений скорости сдвига наблюдается проявление так называемого предела текучести полимеров – это то напряжение, при котором в системе начинается течение, т. е. происходит разрушение поперечных физических связей. По своим физическим характеристикам и способу получения исследуемый образец пленочного кремнийорганического связующего проявляет свойства студня: чем выше предел текучести, тем прочнее поперечные связи между полимерными молекулами. В данном случае значение напряжения сдвига ~50 Па характеризует материал как гелеподобную структуру с вязкоупругим поведением.

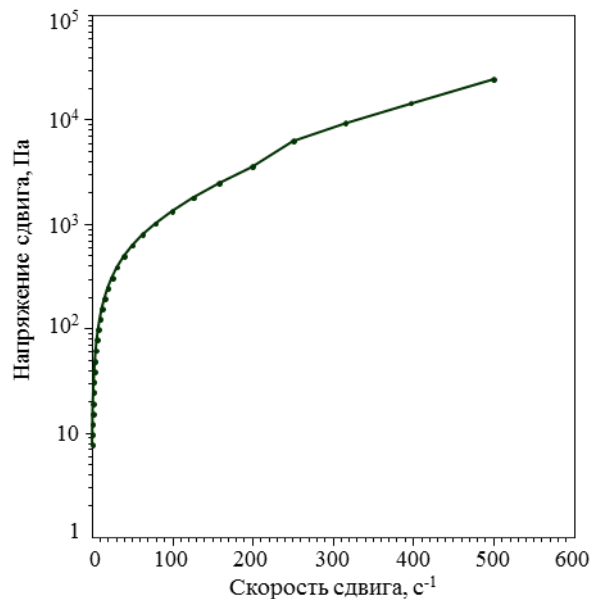


Рис. 3. Кривая течения образца кремнийорганического связующего при температуре 70°C

О механических свойствах полимерных систем в текучем состоянии можно судить по результатам динамических исследований, при которых полимеры подвергаются циклическому деформированию и нагружению. На основании получаемых данных строят релаксационные спектры, по анализу которых можно охарактеризовать изменения, которым подвергается полимер в результате различных воздействий [22]. Однако уже по первичным данным возможно охарактеризовать вязкоупругое поведение образца в зависимости от температуры.

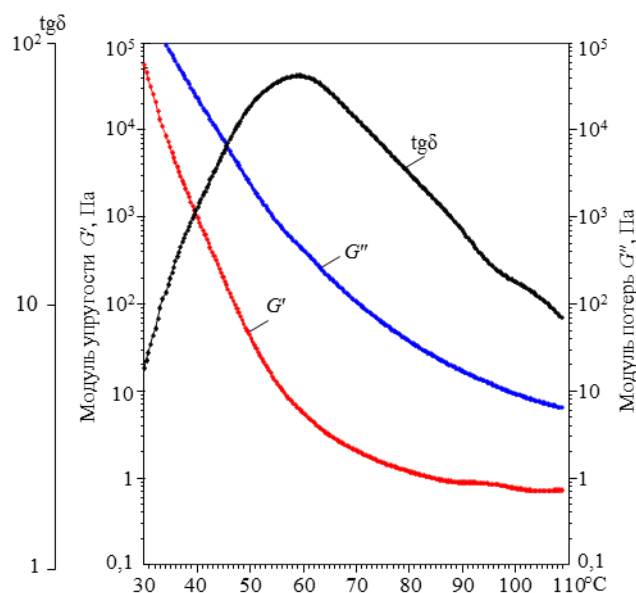


Рис. 4. Температурные зависимости модулей упругости и потерь, а также тангенса угла механических потерь для кремнийорганического связующего

На рис. 4 представлены температурные зависимости модулей упругости и потерь, а также тангенса угла механических потерь исследуемого кремнийорганического материала. Вид зависимостей, показанных на рис. 4, характеризует вязкоупругое поведение сшитого полимера. Исходя из ранее рассмотренных экспериментальных данных — степень сшивки невысокая.

Низкомолекулярные политетрафторэтилены

Политетрафторэтилены (ПЭТФ) — класс полиолефинов, в которых атомы водорода заменены на атомы фтора, этим материалам присущи высокая гидрофобность, биосовместимость, химическая устойчивость, термостойкость. Существенным недостатком ПТФЭ является высокая молекулярная масса, ограничивающая области их применения. Один из способов решения данной проблемы — теломеризация, которая позволяет получать низкомолекулярные ПТФЭ с заданными свойствами [23], которые нашли применение в гидрофобных покрытиях.

Способность полимеров переходить в различные фазовые состояния под действием температуры имеет большое значение при их переработке. Полимеры из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее. Подобный фазовый переход полимера хорошо обнаруживается термомеханическим методом при определении зависимости деформации (в данном случае модуля упругости) от температуры. Термомеханические кривые кристаллических полимеров отличаются от кривых для аморфных полимеров — высокоэластическое состояние отсутствует, полимер переходит из кристаллического состояния непосредственно в вязкотекучее.

По результатам испытаний сухих образцов теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), полученных из растворов в ацетоне, хлористом метиле и фреоне 113 построены термомеханические кривые – зависимости модуля упругости от температуры – при двух значениях скорости сдвига $0,62$ и $6,2 \text{ с}^{-1}$ (рис. 5). Образец теломера ТФЭ в ацетоне (рис. 5, а) показывает реологическую стабильность на протяжении длительного нагрева – вплоть до 225°C . В диапазоне температур $225\text{--}275^\circ\text{C}$ происходит частичное испарение аморфной фазы полимера и начинается его плавление, а при температуре $>240^\circ\text{C}$ материал практически полностью плавится, значительно теряя в массе. Для образца теломера ТФЭ в хлористом метиле (рис. 5, б) наблюдается та же картина, однако температурный диапазон плавления полимера сдвигается в более высокотемпературную область – выше 250°C .

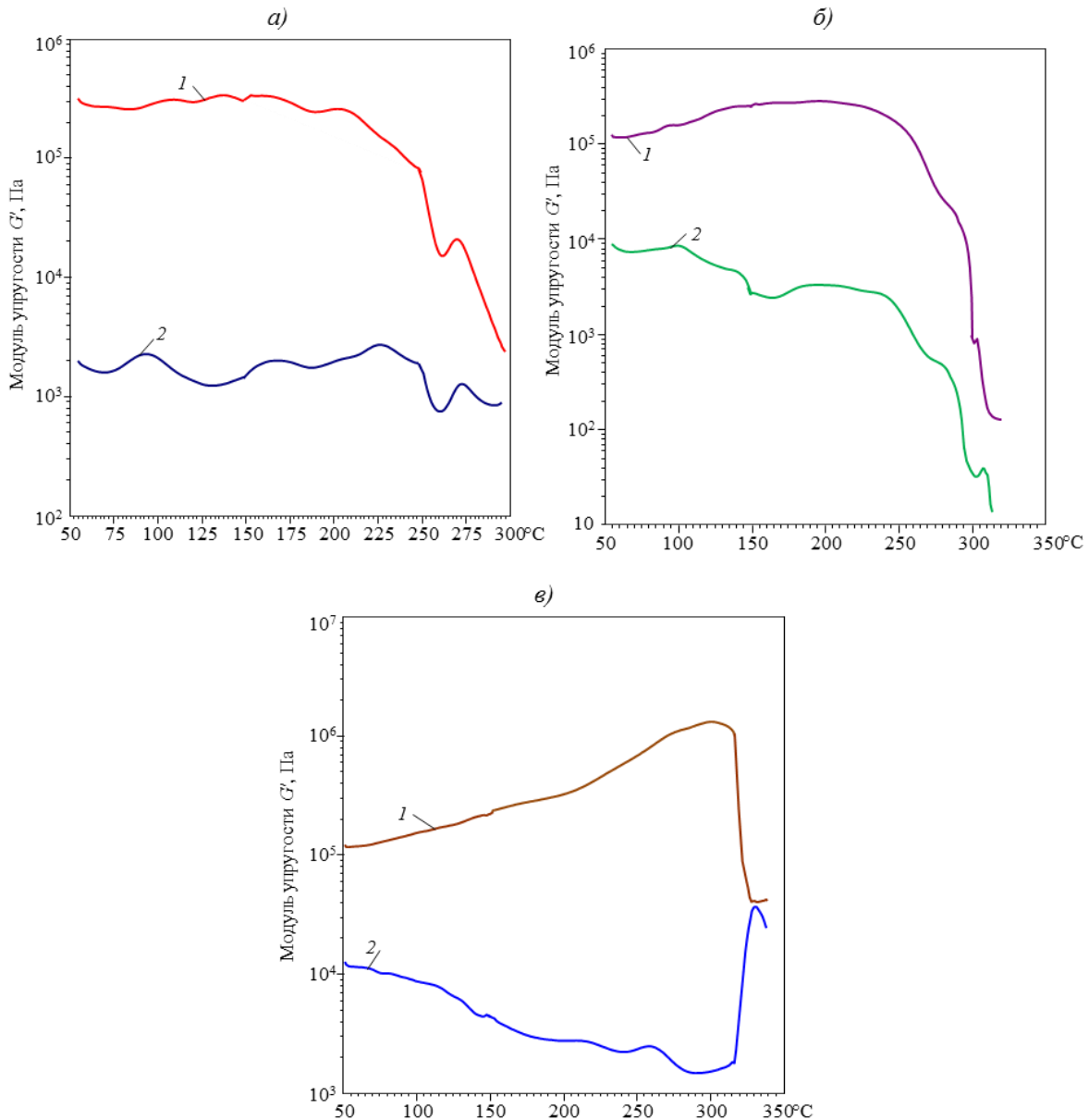


Рис. 5. Термомеханические кривые образца теломера тетрафторэтилена в ацетоне (а), хлористом метиле (б) и во фреоне 113 (в) при скоростях сдвига $0,6$ (1) и $6,2 \text{ с}^{-1}$ (2)

Наиболее интересное поведение проявляет третий образец – теломер ТФЭ во фреоне 113 (рис. 5, в). Зависимости модуля упругости от температуры при двух скоростях сдвига ($0,6$ и $6,2 \text{ с}^{-1}$) имеют различный характер. Такое поведение термомеханических кривых свидетельствует о полимолекулярном распределении полимера. Это объясняется тем, что фракции полимера с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах. При температуре $>300^\circ\text{C}$ происходит испарение низкомолекулярных аморфных фракций и начинается плавление кристаллических фракций. Происходит переход полимера в высокоэластическое состояние (значения реологических параметров остаются довольно высокими, их резкого снижения не происходит), которое наблюдается визуально, – он становится мягким, однородным по составу, парафиноподобным, хорошо держит форму, не хрупкий.

Модельные композиции

В настоящее время наиболее распространенным методом получения сложных литых деталей является литье по выплавляемым моделям, которое позволяет получать отливки различной сложности. К модельным составам – полимерным многокомпонентным системам – предъявляется ряд требований. С точки зрения реологических характеристик основными параметрами являются: температура размягчения (в диапазоне $50\text{--}70^\circ\text{C}$), невысокая температура плавления (до 100°C), высокая текучесть расплава (для точного заполнения формы и полного удаления композиции из формы), однородность, возможность многократного использования состава [24, 25].

Анализ научно-технической литературы показывает, что в состав подобных композиций могут входить различные органические соединения, легко выплавляемые из оболочки формы. На начальном этапе при разработке модельной композиции провели реологические испытания ряда образцов на основе различных углеводородных смол и сравнили результаты с импортным аналогом (рис. 6). Для модельных композиций (МК) использовали следующие синтетические смолы:

- МК-1 – нефтеполимерная «А»;
- МК-2 – алифатическая «5-100»;
- МК-3 – алифатическая «100L».

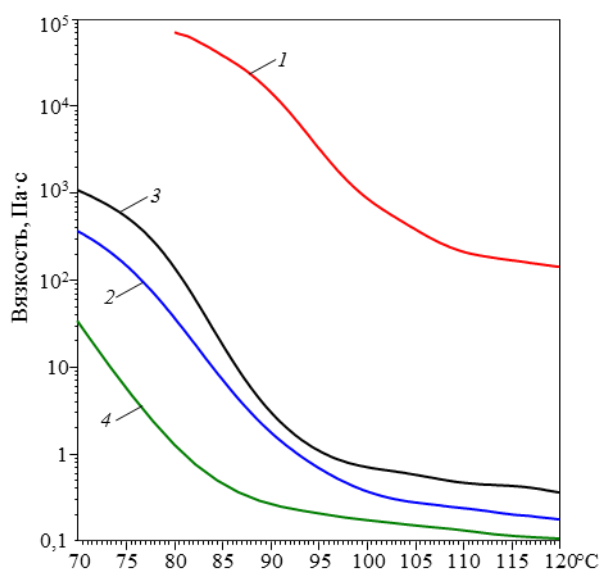


Рис. 6. Вид реологических кривых при динамическом нагреве образцов модельных композиций МК-1 (1), МК-2 (2), МК-3 (3) на основе различных углеводородных смол и импортного аналога (4)

Как видно из данных рис. 6, реологическое поведение образцов имеет общий характер – плавное снижение вязкости с увеличением температуры. На графиках наблюдаются три характерных диапазона температур: до 75°C, интервал 75–95°C и выше 95°C. Участок температур, при которых значение вязкости достигает 1 Па·с, соответствует переходу образцов из твердого в жидкое состояние. Сравнение с реологической кривой импортного аналога (рис. 6, кривая 4) показывает, что образцы отечественных составов более твердые, их размягчение наступает более медленно, поэтому их переход в жидкое состояние происходит при температуре на 10°C выше. Следует отметить, что состав на основе нефтеполимерной смолы (МК-1) лишь размягчается, оставаясь в расплавленном состоянии, поэтому эта композиция не рекомендована при использовании в литье по выплавляемым моделям.

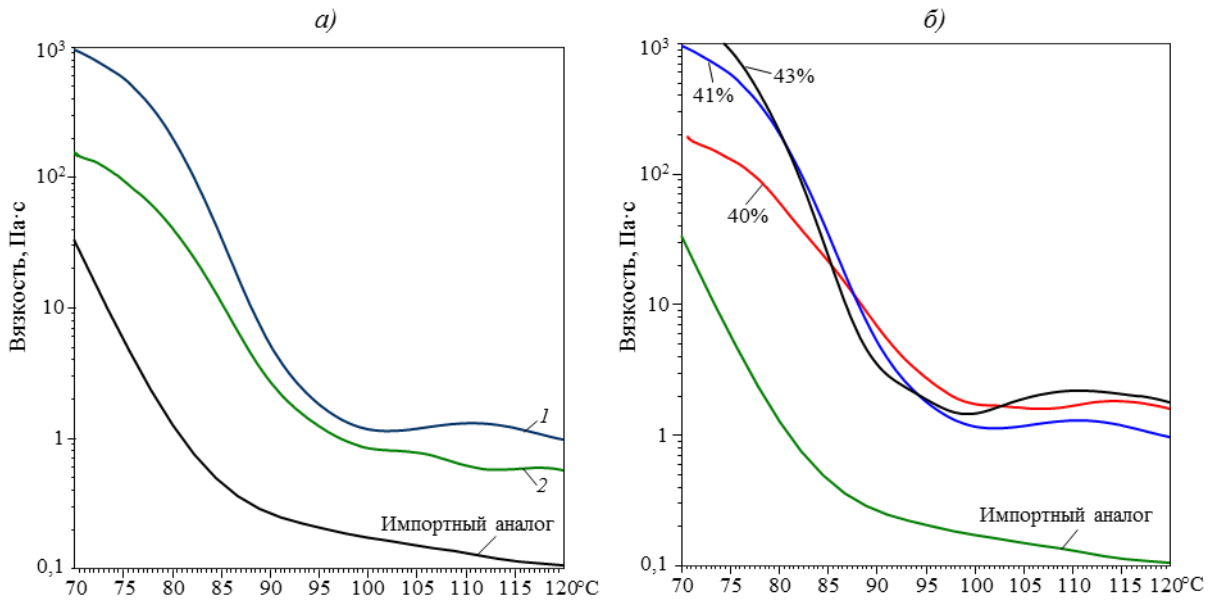


Рис. 7. Вид реологических кривых при динамическом нагреве образцов модельных композиций МК-2 с различным удельным размером наполнителя (а) и его концентрацией (б) в сравнении с импортным аналогом

Реологические кривые модельных образцов на основе углеводородной смолы «5-100» с различным удельным размером наполнителя: 1460 (кривая 1) и 590 см²/г (кривая 2) представлены на рис. 7, а. Показаны также результаты реологических исследований образцов с различной концентрацией наполнителя (рис. 7, б). Сравнивая составы этих модельных рецептур можно предположить, что уменьшение размера частиц приводит к снижению значений вязкости в 5–10 раз в диапазоне температур до 90°C, при этом на значения вязкости также влияет и концентрация наполнителя. Содержание 40% наполнителя в композиции является критическим, выше него наблюдается повышение значения вязкости в 3–4 раза в диапазоне температур 70–85°C. Таким образом, варьирование концентрации и размера частиц наполнителя позволяет выбрать наиболее технологичный модельный состав.

Заключения

Таким образом, в данной работе показаны возможности применения реологического метода исследований для предсказания поведения разрабатываемых материалов различного назначения.

Для кремнийорганического связующего установлен характер реологического поведения (вязкоупругий гелеподобный материал с невысокой степенью сшивки), оценены физические характеристики – температура размягчения, однородность по составу.

Для низкомолекулярных тетрафторэтиленов установлены температурные диапазоны по термостойкости образцов, определена температура фазового перехода из твердого в расплавленное состояние.

Для модельных композиций проведен сравнительный анализ отечественных образцов на основе различных углеводородных смол с импортным аналогом, а также установлено влияние размера наполнителя на реологическое поведение композиций.

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. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А. и др. Армированные пластики – современные конструкционные материалы // *Российский химический журнал*. 2001. Т. XLV. №2. С. 56–74.
4. Mamunya Ye., Lurzhenko M. Advances in progressive thermoplastic polymers, perspectives and application // *Technopress*. 2012. 425 p.
5. 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.
6. Зарубина А.Ю., Кожевников В.С., Трофимов А.Н. и др. Реологические свойства теплостойких связующих на основе полифункционального эпоксидного олигомера // *Вестник МИТХТ*. 2013. Т. 8. №3. С. 63–66.
7. Муранов А.Н., Малышева Г.В., Нелюб В.А. и др. Исследование свойств полимерных композиционных материалов на основе гетерогенной матрицы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. №4. С. 2–6.
8. Волков А.С., Крючков И.А., Кербер М.Л. и др. Реокинетические свойства связующего на основе бифункционального эпоксидного олигомера в смеси с тетра- и полиглицидиловыми модификаторами // *Успехи в химии и химической технологии*. 2007. Т. XXI. №5 (73). С. 51–55.
9. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные термореактивные связующие (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.
10. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р. Полициануратное связующее для получения композитов пропиткой под давлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №11 (47). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-5-5.
11. Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуролацетоновой смолой // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2016. №12. С. 1–9.
12. Гусева М.А. Беседнов К.Л., Хасков М.А., Ткачук А.И. Исследование влияния природы эпоксидных олигомеров на процесс совмещения с термопластичными модификаторами // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2017. Т. 23. №4. С. 567–578.
13. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И. и др. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // *Пластические массы*. 2009. №9. С. 3–7.

14. Бабин А.Н., Гусева М.А., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №1. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.
15. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
16. Бабин А.Н., Гусева М.А. Реологический метод исследования растворимости компонентов в полимерных композициях // Все материалы. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. 2016. №4. С. 17–20.
17. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2010. 69 с.
18. Михайлин А.Ю. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
19. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М. и др. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №12. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
20. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Пленочные кремнийорганические связующие для стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 15–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-15-18.
21. Северс Э.Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966. 198 с.
22. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 545 с.
23. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспектива использования // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А. 2013. Т. 55. №11. С. 1321–1332.
24. Оспенникова О.Г. Исследование и разработка параметров технологического процесса изготовления моделей из модельных композиций на основе синтетических восков // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 18–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-18-21.
25. Оспенникова О.Г. Исследование влияния наполнителей на свойства и стабильность модельных композиций, выбор оптимальных составов // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 14–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-14-17.