

УДК 620.1:667.621

А.П. Петрова¹, Р.Р. Мухаметов¹, М.В. Шишимиров¹,
Б.Ф. Павлюк¹, И.В. Старостина¹

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70

Рассматриваются свойства связующих, которые являются контрольными для проведения выходного и входного контроля термореактивных полимерных связующих; приведено описание методов испытаний термореактивных связующих, являющихся обязательными при выпуске и поставке материалов (время желатинизации, вязкость, жизнеспособность, время гелеобразования, срок хранения и др.), а также полимерной матрицы, получаемой после отверждения связующего (температура стеклования, ДМА, ТМА, прочность при растяжении, деформативность, статический изгиб, ударная вязкость и др.).

Ключевые слова: термореактивное связующее, методы испытаний, вязкость, переработка в ПКМ, отверждение, реология, технологичность, входной контроль, ДСК, ТМА, ИКС.

A.P. Petrova¹, R.R. Mukhametov¹, M.V. Shishimirov¹,
B.Ph. Pavlyuk¹, I.V. Starostina¹

TEST METHODS AND RESEARCHES THERMOSETTING BINDING FOR POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS (review)

Description of test methods for thermosetting binders are given, which are mandatory by produce and delivery of materials (gelatinization time, viscosity, time life, gelation time, best before, and ect.), and it is also for polymer matrix obtained after cure of binder (glass temperature, DMA, TMA, tensile strength, deformability, static bend, impact strength, and etc.), and properties binding which are control for carrying out target and incoming inspection thermosetting polymeric binding are considered.

Keywords: thermosetting binder, test methods, viscosity, processing in PCM, cure, rheology, manufacturability, input control, DSC, TMA, IRS.

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

На современном этапе развития машиностроения широкое применение во всех областях техники находят полимерные композиционные материалы (ПКМ), при этом масштабы их производства и области применения с каждым годом увеличиваются.

При производстве ПКМ используют связующее и волокнистый наполнитель, при этом связующее выполняет ряд функций: определяет способ получения композиционного материала и такие его свойства, как прочность, химическая стойкость, тепло- и влагостойкость, климатическая стойкость, технологические условия переработки и др. В связи с этим важно знать свойства связующих и обеспечить их стабильность в процессе получения. Поэтому необходимо осуществлять контроль основных свойств

связующих как на стадии получения, так и в процессе переработки в ПКМ, чтобы обеспечить выполнение гарантированных требований по их свойствам.

На этапе получения связующего важными параметрами являются внешний вид, содержание летучих продуктов, жизнеспособность, вязкость, время гелеобразования, плотность.

На этапе получения ПКМ важными параметрами связующего являются реологические свойства и режим отверждения, соблюдение которого обеспечивает получение необходимых физико-механических характеристик отвержденного связующего, а также тепловые эффекты переходных процессов.

В составе ПКМ важными параметрами отвержденного связующего являются температура стеклования, прочность при растяжении, сжатии и изгибе, относительное удлинение, ударная вязкость [1], адгезия связующего к волокнистому наполнителю.

Для определения ресурсных характеристик, необходимых для установления сроков эксплуатации ПКМ, важными параметрами являются влагопоглощение, водостойкость, стойкость при воздействии повышенных температур, температуры стеклования, плавления и разложения. К этой же группе методов испытаний относятся испытания, характеризующие огнестойкость отвержденного связующего: кислородный индекс (воспламеняемость); скорость распространения пламени; задымление; токсичность дыма; теплота, выделяемая при горении. Эти вопросы рассмотрены в работах [2, 3] и в данной статье рассматриваться не будут.

К методам определения физических свойств относятся теплофизические, электрофизические и др., которые включают температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность, температуропроводность и электропроводность.

Как видно из представленного перечня определяемых характеристик, в настоящее время существует много методов, позволяющих охарактеризовать свойства термореактивных связующих. В данной статье приводится описание методов определения основных свойств термореактивных связующих [4–6].

Обзор методов испытаний связующих

Разработка современных полимерных связующих требует привлечения большого количества методов исследований и испытаний, таких как:

- хроматография;
- термический анализ;
- ИК-спектроскопия;
- электронная микроскопия;
- механические испытания.

Основными контрольными показателями, позволяющими установить соответствие качества связующего требованиям технических условий, являются время желатинизации, кажущаяся вязкость и температура стеклования отвержденного связующего. Эти показатели определяют после выпуска связующего.

Время желатинизации – параметр, определяющий стадию перехода связующего из жидкого состояния в студнеобразное, эластичное твердое. Время желатинизации связующего можно определять двумя методами – при помощи полимеризационной плитки и по гелтаймеру.

Определение времени желатинизации с помощью полимеризационной плитки. Полимеризационная плитка (рис. 1) представляет собой диск диаметром 140 ± 1 мм из нержавеющей стали с шестью лунками диаметром 24 ± 1 мм и глубиной $6 \pm 0,5$ мм, с гильзой для термометра диаметром 12 мм и высотой 30 ± 1 мм, совмещенный с электронагревательным прибором, который включают в сеть через автотрансформатор.

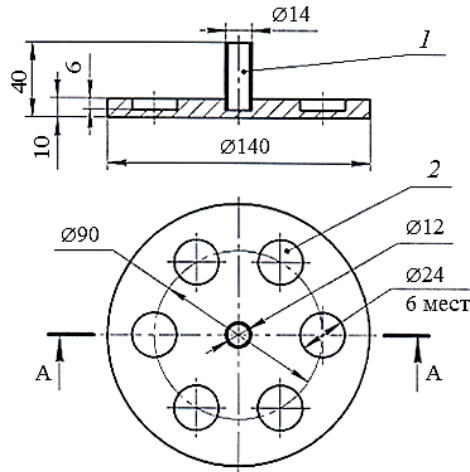


Рис. 1. Чертеж полимеризационной плитки для определения времени желатинизации связующего:

1 – гильза для термометра; 2 – лунка для связующего

Полимеризационную плитку устанавливают горизонтально. Термометр устанавливают в гильзу, в которую предварительно заливают 2–3 см³ кремнийорганической жидкости ПФМС-4 по ГОСТ 15866–70 или другой аналогичной жидкости, которая будет способствовать равномерному нагреванию термометра. Полимеризационную плитку защищают от охлаждения трехсторонним экраном, устанавливают температуру, которая оговаривается в технических условиях на связующее, по термометру, вставленному в гильзу.

Определение времени желатинизации по гелтаймеру. Время желатинизации связующего при определенной температуре определяют на автоматическом гелтаймере Gelnorm GelTimer (рис. 2), состоящем из модуля управления, обогреваемой ячейки (ячеек) с рабочей температурой не менее 150°C и контроллера (контроллеров) температуры, пробирки с габаритными размерами 160×16 мм (ГОСТ 1770–74), опорной пружины, соединяющей пробирку с микровыключателем, алюминиевого стержня для измерения времени гелеобразования, аналитических весов с диапазоном измерения от 0 до 200 г.

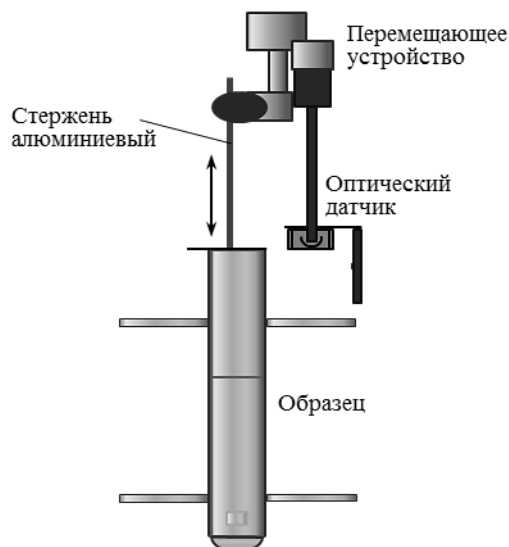


Рис. 2. Схема автоматического гелтаймера

Принцип работы гелтаймера основан на вертикальном перемещении индентора (алюминиевого стержня со скрученным в спираль концом), погруженного в связующее. Время гелеобразования соответствует моменту, когда вязкость связующего становится настолько высокой, что пробирка поднимается вместе с индентором.

Для проведения испытания включают обогрев измерительной ячейки прибора, устанавливая на контроллере температуры требуемую температуру испытания. Нажатием на кнопку таймера обнуляют электронный секундомер. Пробу связующего помещают в испытательную пробирку до достижения общей массы $22,0 \pm 0,5$ г (масса навески связующего при этом составляет ~ 12 г). Заполненную связующим пробирку с надетой опорной пружиной устанавливают в предварительно нагретую ячейку гелтаймера. После размягчения связующего (через 1,5–2 мин) устанавливают алюминиевый стержень, погружая его в связующее и закрепляя в держателе измерительной ячейки. При достижении точки гелеобразования алюминиевый стержень поднимается вместе с пробиркой, что приводит к срабатыванию микровыключателя и остановке секундомера. За результат определения принимают среднее арифметическое двух параллельных испытаний.

Одним из важных свойств является вязкость связующего. Значение вязкости используется как качественный показатель на стадии входного контроля связующего, а также как технологический параметр при установлении режимов изготовления ПКМ. Основным методом определения вязкости связующих является ротационная вискозиметрия.

Кажущуюся вязкость связующих при температуре $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ определяют ротационным вискозиметром Брукфильда (США – Brookfield Engineering Laboratories Inc.) модели DV-II+Pro с адаптером для образцов малых объемов (~ 10 мл) с соответствующим шпинделем SC4-31 (рис. 3) или ротационным вискозиметром другой марки. Данные обрабатываются автоматически с помощью программного обеспечения, поставляемого с прибором. На выходе получаем зависимость вязкости от продолжительности испытания.



Рис. 3. Ротационный вискозиметр Брукфильда

Температуру стеклования отвержденного связующего определяют методами динамического механического анализа (ДМА, ISO 6721-11:2012), термомеханического анализа (ТМА) в режиме пенетрации (ISO 11359-3:2002) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на модульном термоаналитическом оборудовании (DIN 65467-1999).

Метод ДМА предполагает построение калибровочного графика, уменьшающего влияние характеристик оборудования на полученные результаты. Для проведения испытаний используют:

– динамический механический анализатор, позволяющий проводить измерения при нагревании с постоянной скоростью (от 1 до 10°C/мин) и относительной погрешностью $\pm 5\%$ в интервале температур от 20 до 300°C с приложением к образцу осциллирующей нагрузки частотой 1 Гц. Прибор должен обеспечивать непрерывное измерение и запись нагрузки на образец и соответствующего смещения как функции измеряемой температуры и определение модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$;

- держатель образца для трехточечного изгиба с базовой длиной от 40 до 60 мм;
- штангенциркуль ШЦ-II-250-0,05 (ГОСТ 166–89).

Для проведения испытаний применяют образцы в форме прямоугольного параллелепипеда толщиной от 2 до 5 мм, шириной от 5 до 11 мм и длиной, превышающей базовую длину держателя образца на величину от 5 до 10 мм. Оптимальные размеры образца зависят от его жесткости и характеристик прибора (заданная амплитуда деформации должна обеспечиваться при приложении силы, составляющей от 20 до 80% от максимально возможной для прибора). Амплитуда деформации образца должна быть в пределах зоны упругости и поддерживаться постоянной с относительной погрешностью $\pm 10\%$ от установленного значения.

Определение истинной температуры стеклования $T_{g(0)}$ предполагает проведение испытаний при различных скоростях нагревания и построение калибровочного графика. Для уменьшения трудоемкости испытания допускается проведение полного объема измерений для одной партии материала и использование полученного калибровочного графика для определения приведенной температуры стеклования $T_{g(0)}$ при дальнейших испытаниях. Построение калибровочного графика должно проводиться каждый раз при смене исследуемого материала, используемого оборудования и/или условий измерения.

Для построения калибровочного графика используют результаты испытаний, полученные при различных скоростях нагревания: 3; 5 и 10°C/мин. Для каждой скорости нагревания n строят график зависимости модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры (рис. 4). Температуру стеклования $T_{g(n)}$ определяют как точку перегиба на кривой модуля упругости.

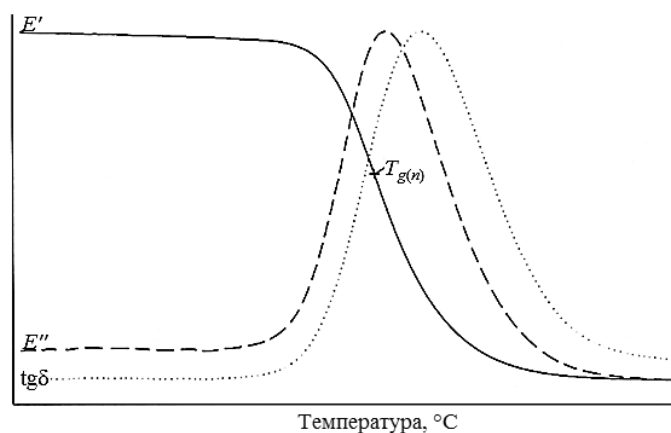


Рис. 4. Пример калибровочного графика температурной зависимости:

E' – модуль упругости; E'' – модуль потерь; $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь; $T_{g(n)}$ – температура стеклования

Строят график зависимости температуры стеклования T_g от скорости нагревания n и проводят линейную экстраполяцию данных к нулевому значению скорости нагревания, получая значение истинной температуры стеклования $T_{g(0)}$ (рис. 5). По калибровочному графику определяют отклонение λ как разницу между значением $T_{g(n)}$ на калибровочной кривой при выбранной скорости нагревания n и $T_{g(0)}$.



Рис. 5. Определение температуры стеклования $T_{g(0)}$ и отклонения λ по калибровочному графику

Для испытаний, проводимых без построения калибровочного графика, рассчитывают значение приведенной температуры стеклования по формуле

$$T_{g(0)} = T_{g(n)} - \lambda. \quad (1)$$

За результат принимают среднее арифметическое всех значений.

Для определения температуры стеклования методом ТМА используют:

- термомеханический анализатор, способный выполнять измерения в режиме пénéтрации. Индентор анализатора должен быть выполнен в форме цилиндра с плоским концом диаметром $0,500 \pm 0,005$ мм или $1,00 \pm 0,05$ мм и длиной не менее 1 мм;
- азот газообразный 99,999% (ГОСТ 9293–74);
- термошкаф электрический с терморегулятором, обеспечивающий нагрев от 25 до 250°C.

Для испытания изготавливают образцы связующего, отвержденного по рекомендованному режиму. Отвержденным образцам придают требуемые размеры и форму согласно инструкции по эксплуатации конкретной модели термомеханического анализатора. Начинают испытание, включая обогрев термоячейки. Температуру стеклования T_g определяют как температуру, соответствующую точке пересечения касательной к начальному участку термомеханической кривой с касательной, проведенной в точке максимальной скорости деформации (рис. 6).

Жизнеспособность связующего определяется по потере технологических свойств, а также физико-механических характеристик в процессе хранения. Для связующих, рекомендуемых для препреговой технологии переработки, технологическим свойством является липкость. В процессе хранения при температуре $23 \pm 3^\circ\text{C}$ липкость определяется тактильно, для чего используются образцы в виде пленки или препрега, при этом в отвержденном состоянии они должны обеспечивать физико-механические характеристики не ниже, чем непосредственно после изготовления [7, 8].

Плотность определяют при использовании связующих в отвержденном виде методом гидростатического взвешивания на аналитических весах. Для определения

используют образцы массой не менее 1 г, округлой формы, обеспечивающей хорошее смачивание поверхности образца.

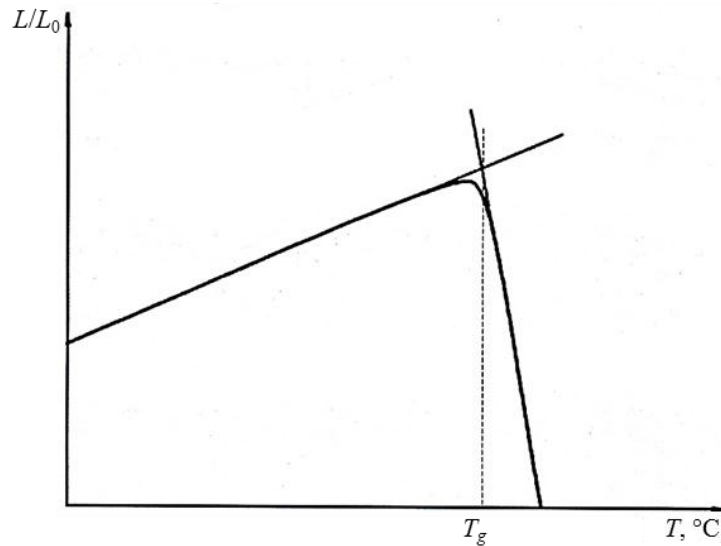


Рис. 6. Термомеханическая кривая отвержденного связующего:

L/L_0 – деформация; T – температура; T_g – температура стеклования образца отвержденного связующего

Физико-механические методы испытаний проводят для связующих в отвержденном виде. Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяют по ГОСТ 11262–2017, прочность при статическом изгибе – по ГОСТ 25.604–82, ударную вязкость по Шарпи – по ГОСТ 4647–80. Образцы для механических испытаний можно готовить заливкой связующих в формы с последующим отверждением и разрезанием отвержденных блоков для получения образцов нужной толщины. Испытания проводят с использованием образцов в форме лопаток в соответствии с ГОСТ 11262–2017 тип 5 (ширина рабочей зоны 10 мм) [8].

Среди полимерных связующих для ПКМ в отдельный раздел выделены клеевые связующие [9–11]. Одним из контрольных показателей для проведения входного контроля этих связующих является определение прочности при сдвиге в соответствии с ГОСТ 14759–91. Прочность клеевых соединений при сдвиге определяют с применением металлических образцов размером $2 \times 20 \times 60$ мм, которые склеивают внахлест. Длина нахлеста 15 мм, площадь склеивания 3 см^2 . Прочность при сдвиге клеевых соединений рассчитывают по формуле [12]

$$\tau_{\text{сдв}} = P/S, \quad (2)$$

где $\tau_{\text{сдв}}$ – прочность при сдвиге, МПа; P – разрушающая нагрузка, Н; S – площадь склеивания, м^2 .

При исследовании различных свойств как неотвержденных, так и отвержденных связующих широко используются термоаналитические методы. Широкое распространение среди них получила дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). С помощью этого метода можно определять целый ряд параметров как неотвержденного, так и отвержденного связующего, т. е. проводить комплексные исследования [13] в широком интервале температур. Для проведения исследований применяется современное оборудование – например, термоаналитический модульный комплекс швейцарской фирмы Mettler Toledo, подключенный к управляющему компьютеру.

Далее приведен перечень показателей, определяемых методом ДСК и характеризующих наиболее важные технологические и эксплуатационные свойства препрегов и углепластиков:

- T_g – температура стеклования неотвержденного связующего в препреге, °С;
- T_0 – температура начала активной реакции отверждения связующего в препреге, °С;
- T_m – температура пика реакции отверждения связующего в препреге, °С;
- T_s – температура начала реакции отверждения связующего в препреге, °С;
- T_f – температура окончания реакции отверждения связующего в препреге, °С;
- ΔH – тепловой эффект реакции отверждения связующего в препреге, Дж/г;
- ΔH_{100} – тепловой эффект реакции отверждения в пересчете на 100% связующего, Дж/г;
- $T_s - T_f$ – температурный интервал процесса отверждения, °С;
- α – степень отверждения связующего в пластике, %.

Проведение испытаний регламентируется следующими документами: методическими материалами ММ 1.595-11-138–2002 и ММ 1.595-11-414–2010, а также РТМ 1.2.160–98.

В последнее время все большее внимание уделяется вопросам микромеханики разрушения ПКМ в связи со сложностью процессов, протекающих в них при различных видах нагружения, однако при этом не учитываются изменения микроструктуры полимерной матрицы под действием механических и тепловых напряжений. Механику разрушения применяют при анализе механизмов разрушения и прогнозировании сохраняемости свойств поврежденных конструкций в условиях усталостного нагружения, воздействия факторов окружающей среды и т. п. Механика разрушения основана на изучении влияния различных уровней организации структуры на процессы, протекающие вблизи вершины трещины при ее старении и росте. Для выяснения структуры ПКМ и поверхности образцов после разрушения используют метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения в режиме вторичных электронов. На исследуемую поверхность изломов и шлифов наносят токопроводящий слой (например, из платины) на установке для ионного напыления – например, SFC-1600. Исследования проводят с использованием РЭМ, например, на микроскопах Zeiss EVOMA 10 и Verios 46XHR при ускоряющих напряжениях от 2 до 25 кВ [14–16]. Планарную съемку можно проводить на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе Olympus Lext OLS3100 при увеличении $\times 50$. Съемку изображений проводят в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом, в результате которого в памяти компьютера сохраняется массив данных о топографии поверхности образца.

Заключение

Показано, что в настоящее время имеется широкий спектр методов испытаний и исследований, позволяющий определять все необходимые свойства как на стадии синтеза связующего, так и на стадии их переработки в составе ПКМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грельманн В., Зайдлер С. Испытания пластмасс. СПб.: Профессия, 2010. 720 с.
2. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
3. Николаев Е.В., Луценко А.Н., Барботько С.Л., Павлов М.Р., Абрамов Д.В. Комплексный методический подход к определению сохраняемости свойств полимерного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе при воздействии климатических и

- эксплуатационных факторов // Сб. тез. докл. конф. «Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях». М.: ВИАМ, 2016. Ст. 13.
4. 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.
 5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
 6. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
 7. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.11.2018).
 8. Бабин А.Н., Петрова А.П. Методы испытаний и исследований основных свойств полимерных связующих для конструкционных ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №3. С. 52–59.
 9. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Мельников Д.А., Беседнов К.Л., Павлюк Б.Ф. Исследование свойств отвержденных клеевых связующих // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.11.2018). DOI: 10.18.577/2307-6046-2017-0-10-6-6.
 10. Kirienko T.F., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Petrova A.P. A Study of the reological properties of Adhesive binders // Polymer Science. Ser.: D. 2016. T. 9. No. 3. P. 295–297.
 11. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
 12. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
 13. Антифеева Н.В., Алексагин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоанатомических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. 2012. №4. С. 18–22.
 14. Антифеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексагин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11р // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-6-6.
 15. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных матриц // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №5. С. 19–27.
 16. Кобец Л.П., Деев И.С. Структурообразование в терморезактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе // Российский химический журнал. 2010. LIV. №1. С. 67–78.