

УДК 667.621

*И.В. Старостина¹, А.П. Петрова¹, Ю.Н. Шевченко¹, М.В. Шишимиров¹***КОНТРОЛЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-99-107

Приведено описание методов испытаний термопластичных связующих, используемых в составе полимерных композиционных материалов, – плотности, показателя текучести расплава, водопоглощения, адгезионной прочности, ударной вязкости, прочности при растяжении, температуры размягчения, характеристик пожаробезопасности, включающих горючесть, дымообразование, кислородный индекс, тепловыделение. Приведено сравнение свойств термопластичных и термореактивных связующих, показаны преимущества технологии переработки термопластичных связующих перед термореактивными связующими.

Ключевые слова: термопластичное связующее, полисульфон, полиэфирэфиркетон, температура плавления, текучесть расплава, молекулярная масса, плотность, температура размягчения, пожаробезопасность, горючесть.

I.V. Starostina¹, A.P. Petrova¹, Yu.N. Shevchenko¹, M.V. Shishimirov¹**CONTROL THERMOPLASTIC BINDING FOR PCM (review)**

The description of test methods thermoflexible binding, used as a part of polymeric composite materials, – density, flowability indicator melt, water absorptions, the adhesive durability, the impact strength, durability is provided at stretching, softening temperature, fire safety characteristics, including combustibility, a smoke education, an oxygen index, thermal emission is provided. Comparison of properties thermoflexible and thermosetting binding is given, advantages of refining technology thermoflexible binding before thermosetting binding are shown.

Keywords: thermoflexible binding, polysulphone, polyetheretherketon, melting temperature, flowability melt, molecular weight, density, softening temperature, fire safety, combustibility.

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в различных отраслях машиностроения, поскольку их использование позволяет существенно улучшить характеристики машин и различных конструкций. В состав ПКМ входят волокнистый наполнитель и связующее, которое соединяет между собой отдельные элементы наполнителя в единый материал.

Первый период создания ПКМ характеризовался использованием термореактивных связующих, образующих трехмерную сшитую структуру и переходящих в неплавкое, нерастворимое состояние при отверждении.

Однако ПКМ на основе термореактивных связующих имеют некоторые технологические и эксплуатационные недостатки, одними из которых являются длительность процесса отверждения и ограниченный срок хранения препрегов на их основе.

Применение термопластичных связующих в составе ПКМ позволяет получить следующие преимущества:

- более короткий цикл переработки при получении ПКМ;
- длительный (практически неограниченный) срок хранения препрегов;
- отсутствие летучих продуктов при переработке;
- ударостойкость;
- возможность вторичной переработки;
- взрывобезопасность производства;
- нетоксичность;
- химическая стойкость при воздействии различных реагентов и др.

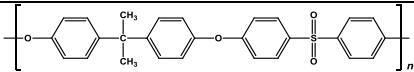
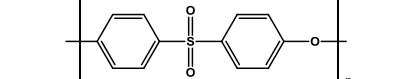
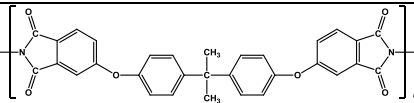
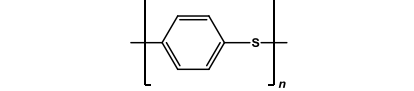
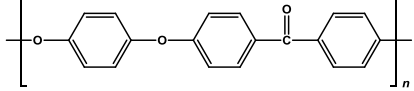
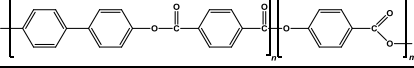
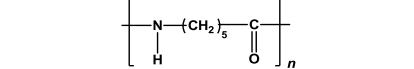
В качестве связующих в составе ПКМ могут использоваться любые термопласты, допускающие проведение технологических операций с их применением и отвечающие следующим требованиям:

- высокая температура стеклования;
- низкое водопоглощение;
- высокая ударная вязкость;
- огнестойкость, пониженное дымовыделение при пожаре;
- стойкость к воздействию ультрафиолетового и радиационного излучений;
- высокая адгезия к наполнителю;
- оптимальная прочность.

Часто в сокращенном виде композиционные материалы с термопластичной матрицей обозначают КТМ. Для использования в составе КТМ наиболее перспективными являются термопластичные связующие. Структура и некоторые свойства, связанные с их переработкой, приведены в табл. 1 [1–3].

Таблица 1

Структура и температурные характеристики термопластичных матриц для КТМ

Матрица	Структура	Температура, °С		
		стеклования	плавления	переработки
Полисульфон		190	–	330–350
Полиэфирсульфон		230	–	310–370
Полиэфиримид		217	–	340–400
Полифениленсульфид		90	290	315–340
Полиэфирэфиркетон		143	343	370–400
Жидкокристаллический термопласт		220	280	320–360
Полиамид-6		–	225	250–270

Свойства КТМ, такие как физико-механические, технологические и теплофизические, существенно зависят от свойств термопластичной матрицы. Общими свойствами термопластичных связующих являются высокая вязкость разрушения, значительно превосходящая вязкость разрушения эпоксидных олигомеров, а также их высокая деформативность. Сочетание повышенных механических свойств с пластичностью и вязкостью разрушения определяют высокую постударную прочность и энергию расслоения ПКМ.

Термопластичные связующие используются при получении препрегов в виде растворов, расплавов, порошков, пленок или плавких волокон. Пропитанный термопластом наполнитель (препрег) имеет неограниченный срок хранения.

Существует много способов совмещения термопластичных матриц с непрерывным наполнителем – наиболее широко применяются растворная, расплавная, электронно-ионная, пленочная и волоконная технологии.

Из перечисленных способов только растворная и волоконная технологии обеспечивают качественную пропитку наполнителя связующим и высокий уровень механических свойств терморезактивных ПКМ. Однако использование растворителей требует создания громоздких и дорогостоящих рекуперационных устройств, а пропитка проводится в два-три этапа. Кроме того, не все термопластичные связующие можно растворить в каком-либо растворителе и не все термопласты склонны к волокнообразованию.

Применение термопластичных связующих в составе КТМ потребовало проведения их строгого контроля [4]. В связи с этим в данной статье представлены методы контроля термопластичных матриц для КТМ.

Работа выполнена в рамках комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [5–7].

Обзор методов испытаний термопластичных связующих

Термопластичные связующие имеют линейную или разветвленную структуру в отличие от терморезактивных связующих, имеющих только трехмерную шитую структуру. Термопластичные материалы при нагревании способны обратимо переходить в высокоэластическое либо в вязкотекучее состояние, поэтому некоторые методы, используемые для контроля их свойств, могут отличаться от контроля терморезактивных связующих [8–16]. В данной статье приводятся основные методы испытания термопластичных материалов, в том числе используемых в качестве связующих для ПКМ.

Плотность материалов определяют по методикам, изложенным в ГОСТ 15139–69, который соответствует СТ СЭВ 891–78. В ГОСТ изложены пять методов определения плотности, наиболее приемлемым из них для термопластичных связующих является метод гидростатического взвешивания.

Сущность метода заключается в сравнении масс (M) одинаковых объемов испытываемого вещества и жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. В случае использования дистиллированной воды, плотность которой известна, с учетом температуры, при которой проводилось взвешивание, плотность испытываемого материала рассчитывается следующим образом:

$$\rho_T = \frac{M_1}{M_1 - (M_2 - M_3)} \cdot \rho_{ж},$$

где $\rho_{ж}$ – плотность дистиллированной воды при проведении испытаний (зависит от температуры); ρ_T – плотность термопластичного связующего в г/см³.

Определение температуры размягчения проводят в соответствии с ГОСТ 15088–2014, который модифицирован по отношению к международному стандарту ISO 306:2004 «Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика». Сущность метода заключается в определении температуры, при которой стандартный индентор с плоской нижней поверхностью под действием нагрузки проникает в испытываемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. Для обеспечения необходимого нагревания образца можно использовать нагревательную баню, содержащую жидкость, или устройство с непосредственным нагревом. Индентор воздействует на материал перпендикулярно к поверхности образца. За температуру размягчения по Вика принимают температуру, измеренную как можно ближе к поверхности образца, при которой индентор проникает на глубину 1 мм.

Определение текучести расплава проводят в соответствии с ГОСТ 11645–73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов». Сущность метода заключается в определении массы материала в граммах, экструдированного из прибора в течение 10 мин при заданных условиях температуры и давления.

Для определения показателя текучести расплава связующего применяют экструзионный пластометр (рис. 1). При проведении испытаний используют добавочный груз, который вместе с собственной массой поршня должен создавать требуемую нагрузку на испытываемый материал.

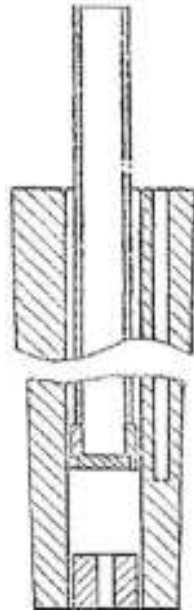


Рис. 1. Экструзионный пластометр

Нагрузку (P в Н) вычисляют по формуле

$$P = K \frac{D^2}{d^4},$$

где K – коэффициент, зависящий от диаметра капилляра и от выбранной нагрузки, определяют по обязательному *Приложению 1* к ГОСТ 11645–73; D – диаметр направляющей головки поршня, мм; d – диаметр капилляра, мм.

При проведении испытаний испытываемый материал используют в том виде, который позволяет его введение в отверстие экструзионной камеры. Не допускается использование материала в виде порошка во избежание попадания воздуха в его состав во время загрузки в камеру. При подготовке к проведению испытаний в капилляр вставляют медную развертку для предотвращения вытекания материала во время прогрева.

Навеска образца должна быть от 4 до 8 г в зависимости от предполагаемого показателя текучести расплава, при этом точная навеска рассчитывается с учетом сведений, приведенных в *Приложении 1* к ГОСТ 11645–73.

Показатель текучести расплава определяют по формуле

$$\text{ПТР}_{(T,P)} = \frac{t \cdot m}{\tau},$$

где T – температура испытания, К (°С); P – нагрузка, Н (кгс); t – стандартная продолжительность, с (по *Приложению 1* к ГОСТ); m – средняя масса экструдированных отрезков, г; τ – интервал времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с.

Определение ударной вязкости по Шарпи проводят в соответствии с ГОСТ 4647–2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи». Сущность метода заключается в испытании, при котором образец, лежащий на двух опорах, подвергается удару маятника с постоянной скоростью (при ударе «плашмя» или «в ребро»), при этом линия удара находится посередине между опорами.

В соответствии с ГОСТ образцы для испытаний могут быть как с надрезом, так и без надреза. При испытании образцов материалов, применяемых в термопластичных связующих для ПКМ, используются образцы без надреза.

В этом случае ударная вязкость по Шарпи (a_n) представляет собой энергию удара, поглощенную при разрушении испытываемого образца, отнесенную к площади первоначального поперечного сечения образца. Форма образца для испытаний приведена на рис. 2.

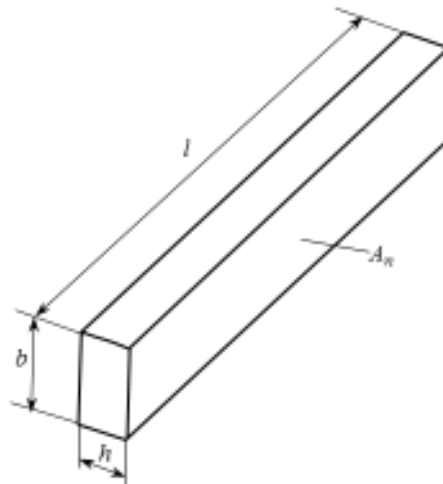


Рис. 2. Образец без надреза для определения ударной вязкости по Шарпи

Ударную вязкость по Шарпи вычисляют по формуле

$$a = \frac{A_n}{b \cdot h} \cdot 10^3,$$

где a – a_n или $a_{сУ}$, кДж/м²; A_n – энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза, Дж; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм.

Важным показателем, свидетельствующим о прочности термопластичного связующего, является прочность при растяжении, которую определяют в соответствии с ГОСТ 11262–2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», модифицированным по отношению к международному стандарту ISO 527-2:2012 [13].

Сущность метода заключается в том, что образец для испытания растягивают вдоль его главной продольной оси с постоянной скоростью, в процессе растяжения

измеряют нагрузку, выдерживаемую образцом, и удлинение образца, а затем определяют прочность при растяжении. Форма образца приведена на рис. 3, рекомендуемые размеры – в табл. 2.

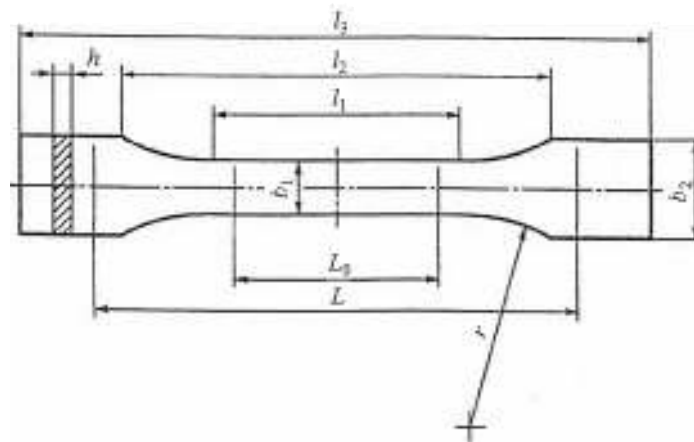


Рис. 3. Образец для испытания на прочность при растяжении для типов 1А, 1В и 2

Таблица 2

Размеры образцов для испытания на растяжение в миллиметрах

Определяемые размеры	Размер, мм, образца типа		
	1А	1В	2
Общая длина l_3	170	>150	>150
Длина узкой части с параллельными сторонами (рабочая часть) l_1	80±2	60,0±0,5	60,0±0,5
Радиус закругления r	24±1	60,0±0,5	60,0±0,5
Расстояние между широкими частями с параллельными сторонами l_2	109,3±3,2	108,0±1,6	–
Ширина головки b_2	20,0±0,2		20,0±0,5
Ширина узкой (рабочей) части b_1	10,0±0,2		10,0±0,5
Рекомендуемая толщина h	4,0±0,2		4,0±0,4 (от 1 до 10)
Рекомендуемая расчетная длина L_0	75,0±0,5	50,0±0,5	50±0,5
Расчетная длина, используемая при контроле качества или указанная в нормативном или техническом документе на материал	50,0±0,5	–	–
Первоначальное расстояние между зажимами L	115±1	115±1	115±5

Важным параметром, определяющим физико-механические свойства КТМ и передачу нагрузки на волокно при эксплуатации изделий, является адгезионная прочность – связи между волокном и термопластичным связующим. Для исследования этого параметра наиболее широко применяются следующие методы: вытягивания моноволокна из блока полимера (за рубежом он обозначается как pull-out); «трех волокон»; изучения микрофрагментации и микротвердости, которые весьма трудоемки. Метод вытягивания комплексной нити из блока связующего в виде керна требует специальной оснастки для приготовления и испытания образцов.

Наиболее простым является метод вытягивания из твердого связующего волокна в виде петли, затянутой в узел [17]. Схема получения образца для испытания на адгезионную прочность приведена на рис. 4.

Подготовку образца для испытаний проводили следующим образом: образец термопластичного связующего в твердом состоянии с нанесенной на поверхность петель из нити помещают в термокамеру капиллярного вискозиметра, как показано на рис. 5.

Полимерная оболочка при плавлении связывает микропластик с петлей, при этом формируется адгезионный контакт «волоконно–полимер–волоконно». Контроль усилия прижатия петли к микропласту обеспечивали массой груза, подвешенного на нижнем конце нити, формирующей петлю. После необходимой выдержки при температуре под натяжением образец извлекают и испытывают на растяжение. Образец закрепляют в зажимах разрывной машины таким образом, что в одном зажиме фиксируется конец микропластика, а в другом – конец нити, образующей петлю.

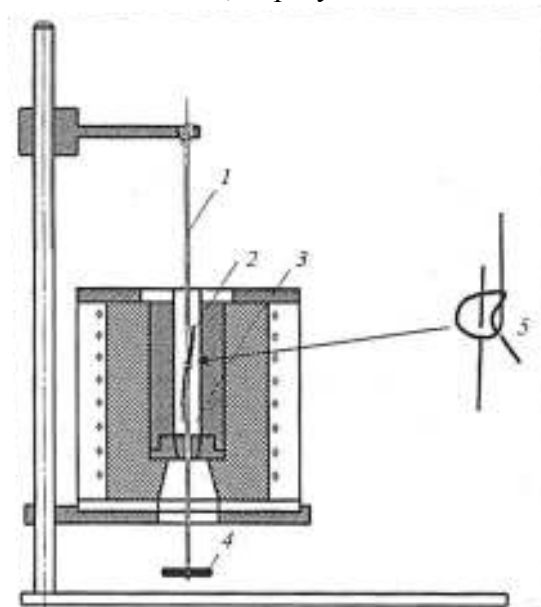


Рис. 4. Схема получения образца для определения адгезионной прочности связи волокон с термопластичным связующим в микропластике:

1 – нить, образующая петлю; 2 – микропластик; 3 – рабочая камера вискозиметра; 4 – груз; 5 – схема затягивания узла на микропластике

При напряжении сдвига, равном прочности связи «полимер–волоконно», происходит отрыв пластика от охватывающей его петли, который сопровождается резким снижением усилия растяжения до уровня силы трения на поверхности микропластика. Расчет прочности адгезионной связи волокна к связующему производится по величине максимального усилия P , отнесенного к линейной плотности нити (текс).

Полимерные материалы характеризуются относительно легкой воспламеняемостью и в процессе горения образуют токсичные и (или) коррозионные газы и дым. Горение является специфической формой быстрого окисления вещества с высвобождением соответствующего количества энергии. В случае полимерных материалов – это просто пожар, который поддерживается быстрым химическим сгоранием углеводорода в присутствии кислорода.

В последние годы возрос объем использования полимерных материалов в интерьере летательных аппаратов. В связи с этим ввели более жесткие требования к характеристикам пожаробезопасности этих материалов, которые включают такие показатели, как горючесть, дымообразование, кислородный индекс, тепловыделение [12, 15].

До 2004 г. определение пожаробезопасных характеристик осуществлялось в соответствии с нормами летной годности гражданских самолетов НЛГГС-3. Затем был введен другой нормативный документ – Авиационные правила (АП-25), обеспечивающий гармонизацию авиационных требований с федеральными нормами, действующими в большинстве стран мира, в том числе США (FAR), Европейском союзе (JAR),

Великобритании, Японии и др. В настоящее время в Авиационные Правила включен ряд методов оценки пожарной опасности (Приложение F).

Важным показателем отвержденного связующего является горючесть, методы испытания которой описаны в ГОСТ Р 57924–2017. В стандарте приведено четыре метода испытаний и нормируемые показатели горючести. Испытания заключаются в воздействии пламени горелки на образец определенного размера, установленный в заданном положении, в течение регламентированного времени и определении показателей горючести в зависимости от выбранного метода.

Для определения степени горючести материалов различного назначения образцы для испытаний устанавливаются по отношению к горизонту вертикально, горизонтально и под углами 45 и 60 градусов.

Применение материалов для различных областей влияет на выбор метода испытаний и продолжительность экспозиции пламенем горелки. Показатели, определяемые с помощью описанных методов: скорость распространения пламени, длина прогорания, продолжительность остаточного горения и/или тления и горения падающих капель и частиц.

В зависимости от степени горючести различают следующие группы материалов: трудносгорающие, самозатухающие, медленно сгорающие, медленно распространяющие пламя, сгорающие.

Методы испытания и предельные показатели горючести изложены в *Приложении* к ГОСТ Р 57924–2017.

Испытания по определению характеристик дымообразования проводят в дымовой камере в соответствии с требованиями АП-25, Приложение F, Часть V, ГОСТ 24632–81. Сущность метода состоит в определении удельной оптической плотности дыма при термическом разложении образца материала на основании измерения интенсивности светового потока, проходящего через задымленное пространство в испытательной камере. Испытания проводятся в двух режимах: пламенного горения и тления. В режиме пламенного горения на образец действуют тепловое излучение печи и пламя газовой горелки, в режиме тления – только тепловое излучение. Испытания проводят при тепловом потоке на образец, равном 25 кВт/м^2 .

Контролируемые параметры: оптическая плотность дыма за 2, 4 мин и максимально достигаемая в процессе эксперимента.

Сущность метода определения значений кислородного индекса ПКМ, проводимого по ГОСТ 21793–2017, заключается в определении минимальной концентрации кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, необходимой для поддержания процесса горения образца.

Испытания по определению характеристик тепловыделения проводят в проточном калориметре согласно требованиям АП-25, Приложение F, Часть IV, СТП 1-595-20-341. Сущность метода заключается в определении количества выделившегося тепла при горении образца под воздействием внешнего теплового потока. Испытания проводят при падающем тепловом потоке на образец, равном 35 кВт/м^2 .

Контролируемые параметры: максимальная интенсивность выделения тепла, общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин испытания.

Заключение

Представленный в данной статье материал свидетельствует о том, что в настоящее время имеется широкий спектр методов испытаний, позволяющих проводить контроль качества термопластичных связующих применительно к свойствам КТМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2015. №11. Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
2. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований терморезистивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2018. №12 (72). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
3. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
4. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
5. 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.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
7. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
8. Сорокин А.Е., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н. Слоистые углепластики на термопластичной матрице нового поколения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №9. С. 10–17.
9. 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.
10. Грельманн В., Зайдлер С. Испытания пластмасс. СПб.: Профессия, 2010. 720 с.
11. Николаев Е.В., Луценко А.Н., Барботько С.Л., Павлов М.Р., Абрамов Д.В. Комплексный методический подход к определению сохранности свойств полимерного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе при воздействии климатических и эксплуатационных факторов // 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. С. 13.
12. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
13. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики. СПб.: Профессор, 2008. 589 с.
14. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных матриц // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №5. С. 19–27.
15. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 1. Испытание на горючесть. Влияние толщины образца на регистрируемые характеристики // Пожаровзрывобезопасность. 2015. Т. 24. №1. С. 40–48.
16. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литьевые термопласты для изделий авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №7. С. 21–28.
17. Котомин С.В., Баранкова Т.И., Горбунова И.Ю., Филиппова Т.Н. Получение и свойства микропластиков с полисульфоном и монтмориллонитом. II. Прочность и адгезия микропластиков с полисульфоновой и композитной матрицей // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №3. С. 6–12.