УДК 620.1:667.621 DOI 10.33113/mkmk.ras.2021.27.01.047_064.04

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПКМ

Гусева М.А., Петрова А.П.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ), г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Полимерное связующее (матрица) играет важную роль в составе полимерного композиционного материала (ПКМ), обеспечивая целостность и форму изделия, взаимное расположение армирующих волокон, распределение действующих напряжений по объему материала, распределяя равномерную нагрузку на армирующие волокна и одновременно препятствуя росту трещин в ПКМ.

Уровень обеспечения повышенных механических свойств волокон зависит от таких свойств полимерной матрицы, как прочность, жесткость, пластичность, вязкость разрушения, ударная вязкость. Такие свойства как термостойкость, огнестойкость, теплостойкость, ударная прочность, водо- и атмосферостойкость, химическая стойкость готового изделия определяются характеристиками полимерного связующего и ПКМ на его основе.

При разработке полимерных связующих в настоящее время привлекается большое количество методов исследований и испытаний, при этом осуществляется контроль основных свойств связующих как на стадии получения полимерной матрицы, так и в процессе переработки ее в изделия — на этапе получения композиционного материала связующее описывается параметрами, которые обеспечивают технологичность переработки композита и позволяют выбрать режим этого процесса.

В представленной работе рассмотрены основные методы испытаний полимерных связующих, применяемые в настоящее время для контроля их качества, а также их физикомеханических характеристик. Дано описание основных способов определения температуры стеклования, вязкости, жизнеспоспособности и времени гелеобразования полимерного связующего. Обзорно показан широкий круг методов, позволяющих получать полную информацию о свойствах термореактивных связующих как на стадии их получения, так и в составе ПКМ — термостойкость, пожаробезопасность, влияние климатических факторов и других.

Ключевые слова: методы исследования; термореактивные связующие; контроль качества; методы испытаний

METHODS OF TESTING AMD RESEARCH OF THERMOSETTING BINDERS FOR PCM

Guseva M.A., Petrova A.P.

All-Russia Scientific Research Institute of Aviation Materials – State Research center of the Russian Federation, Moscow, Russia

ABSTRACT

The polymer binder (matrix) plays an important role in the composition of the polymer composite material (PCM), ensuring the integrity and shape of the product, the mutual arrangement of the reinforcing fibers, the distribution of the acting stresses over the volume of the material, distributing a uniform load on the reinforcing fibers and at the same time preventing the growth of cracks in the PCM.

The level of providing increased mechanical properties of fibers depends on such properties of the polymer matrix as strength, stiffness, ductility, fracture toughness, impact strength. Properties such as heat resistance, fire resistance, heat resistance, impact strength, water and weather resistance, chemical resistance of the finished product are determined by the characteristics of the polymer binder and PCM based on it.

When developing polymer binders, a large number of research and testing methods are currently involved, while the main properties of binders are monitored both at the stage of obtaining a polymer matrix and in the process of processing it into products – at the stage of obtaining a composite material, the binder is described by parameters that ensure manufacturability processing of the composite and allow you to select the mode of this process.

In the presented work, the main methods of testing polymer binders, which are currently used to control their quality, as well as their physical and mechanical characteristics, are considered. A description of the main methods for determining the glass transition temperature, viscosity, pot life and gelation time of a polymer binder is given. An overview shows a wide range of methods that make it possible to obtain complete information on the properties of thermosetting binders both at the stage of their preparation and as part of PCM – thermal stability, fire safety, the influence of climatic factors, and others.

Keywords: research methods; thermosetting binders; quality control; test methods

ВВЕДЕНИЕ

Определение основных заданных характеристик при создании новых связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ) требует привлечения большого количества современных методов исследований. При этом основным параметром при внедрении новых разработок в промышленное производство остается контроль факторов, обеспечивающих выполнение гарантированных обязательств по свойствам полимерных связующих [1-3].

Важными параметрами исходных чистых связующих, как правило, являются внешний вид, жизнеспособность, содержание летучих продуктов, вязкость, время гелеобразования, плотность. На этапе получения ПКМ связующее должно обладать характеристиками, которые позволяют подобрать технологический режим этого процесса — реологическое поведение связующего, содержание летучих компонентов, жизнеспособность, тепловые эффекты переходных процессов, время гелеобразования [4,5].

При получении ПКМ, состоящих из связующего и волокнистого наполнителя, именно связующее преимущественно определяет способ получения композиционного материала и его основные свойства — прочность, химическая стойкость, тепло- и влагостойкость, климатическая стойкость.

Формирование полимерной матрицы происходит на стадии изготовления изделия из ПКМ путем химического превращения связующего в трехмерную сшитую структуру. Для изучения данного процесса применяют методы термического анализа, хроматографию, механические испытания и др. Существенными характеристиками отвержденного связующего в составе ПКМ являются температура стеклования, прочность на растяжение, сжатие, изгиб,

ударная вязкость, относительное удлинение, адгезия связующего к волокнистому наполнителю.

К ресурсным характеристикам, обеспечивающим установленные сроки эксплуатации ПКМ, относятся влагопоглощение, предельное влагонасыщение, химическая стойкость, стойкость при воздействии повышенных температур, температуры стеклования и плавления, а также разложения. Кроме того, в эту группу параметров включают: воспламеняемость, скорость распространения пламени, токсичность дыма, теплота, выделяемая при горении и другие, характеризующие огнестойкость отвержденного связующего.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методы, применяемые для контроля качества связующих

Основными контрольными показателями связующего, определяющими возможность использования ПКМ в последующем процессе изготовления изделий, являются время гелеобразования, кажущаяся вязкость, температура стеклования отвержденного связующего.

Определение времени гелеобразования (желатинизации).

Время гелеобразования (желатинизации) параметр, определяющий стадию перехода связующего из жидкого состояния в студнеобразное (желеобразное), эластичное твердое – очень важный технологический показатель, определяющий срок годности связующего и препрега, а также оптимальный момент приложения давления при формовании.

Время гелеобразования связующего как контрольного показателя можно определять двумя основными методами – при помощи полимеризационной плитки и по гельтаймеру, которые являются наиболее простыми из известных в настоящее время методов для применения в лабораторных условиях.

Значения времени гелеобразования, полученные с применением полимеризационной плитки, называют также ручным, поэтому в методике, описывающей этот метод, отсутствуют данные о точности и воспроизводимости результатов, однако его применяют повсеместно, так как его применение не требует приобретения дорогостоящего оборудования и привлечения высококвалифицированных специалистов [6].

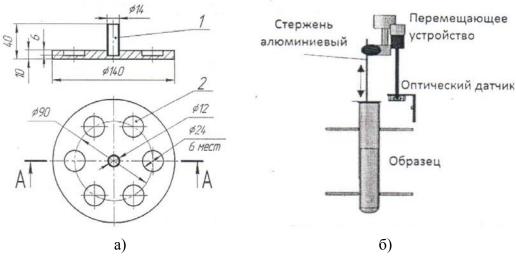


Рис.1. Схемы полимеризационной плитки (а) и автоматического гельтаймера для определения времени гелеобразования (желатинизации).

Работа гельтаймера основана на простых принципах определения гелеобразования с использованием одноразовых приспособлений. Алюминиевый стержень совершает движения вверх-вниз в специальной пробирке с образцом, помещенной в нагревательный элемент. Когда происходит затвердевание образца, пробирка поднимается вверх вместе со стержнем, при этом таймер, запущенный в начале процесса, останавливается, и фиксируется время.

Одним из методов, который не используется для контроля качества, является реологическое исследование, при котором либо определяется момент достижения экстраполяции данных, либо точка пересечения кривых модуля сдвига и модуля потерь. Большее распространение получил подход, при котором время гелеобразования определяется в точке пересечения модуля упругости G и модуля потерь G" (при этом $tg\delta=1$).

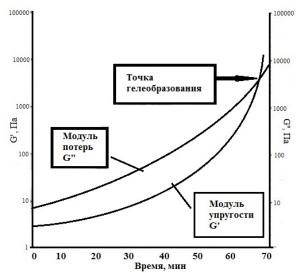


Рис.2. Схематическое изображение определения времени гелеобразования реологическим методом.

Одним из перспективных методов определения времени гелеобразования является метод, при котором определяется точка, в которой тангенс угла механических потерь $tg\delta$ не зависит от частоты деформации. В этом случае в качестве точки гелеобразования может быть принято положение максимума тангенса механических потерь $tg\delta$, экстраполированное на начало роста модуля упругости или достижение заданного (обычно достаточно высокого) значения вязкости. Такой подход позволяет определять точку гелеобразования более строго по сравнению с методами, основанными на экстраполяции. Кроме того, он может применяться в тех случаях, когда на кривой модуля упругости G наблюдаются несколько изгибов, или кривые G и G не пересекаются.

Успешно применяются также методы динамического механического анализа (ДМА), при этом определения проводят путем экстраполяции кривой модуля упругости или определением максимума тангенса угла механических потерь.

Определение вязкости связующих.

Одним из важных свойств является вязкость связующих. 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 ПКМ является ротационная вискозиметрия.

Кажущуюся вязкость связующих при заданных температурах, как правило, определяют ротационным вискозиметром типа Брукфильд на моделях с различными измерительными адаптерами с соответствующими им наборами шпинделей. Обработка данных производится автоматически программным обеспечением, поставляемым с прибором. В результате получаем зависимость вязкости от продолжительности испытания.

Определение температуры стеклования.

Температура стеклования является одной из важнейших характеристик полимерных связующих. По ней судят о рабочей температуре связующих в отвержденном состоянии, а также используют для контроля качества готовой продукции [7-10].

Стеклованием называется переход вещества из жидкого в стеклообразное состояние (аморфное твердое тело), или наоборот. В случае сшитых полимеров, для которых жидкое агрегатное состояние невозможно, стеклование определяется изменением подвижности полимерных цепей. Наибольшее распространение получили такие методы, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термомеханический (ТМА), а также динамический механический анализы (ДМА) [11]. Последний метод является наиболее чувствительным и поэтому лучше всего подходит для анализа ПКМ, которые наряду с полимерной фазой содержат большое количество наполнителя [12,13].

Определение температуры стеклования методом ДМА заключается в экстраполяции данных, полученных при различных скоростях нагревания, к нулевому значению скорости нагревания с построением калибровочного графика, уменьшающего влияние характеристик оборудования на полученные результаты.

Определение истинной температуры стеклования $T_{g(o)}$ предполагает проведение испытаний при различных скоростях нагревания и построение калибровочного графика. Для каждой скорости нагревания строят график зависимости модуля упругости G', модуля потерь G'' и тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от температуры. Температуру стеклования определяют как точку перегиба на кривой модуля упругости. Затем строят график зависимости температуры стеклования от скорости нагревания и проводят линейную экстраполяцию данных к нулевому значению скорости нагревания, получая значение истинной температуры стеклования.

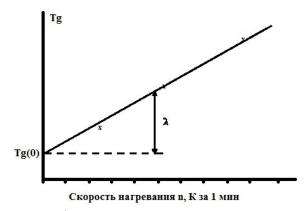


Рис.3. Схематическое изображение определения температуры стеклования $T_{g(o)}$ и отклонения λ по калибровочному графику.

Для определения температуры стеклования методом ТМА изготавливают образцы связующего, отвержденного по рекомендованному режиму. Температуру

стеклования, определяют как температуру, соответствующую точке пересечения касательной к начальному участку термомеханической кривой с касательной, проведенной в точке максимальной скорости деформации.

Определение жизнеспособности связующего.

Жизнеспособность связующего определяется по потере технологических свойств, а также физико-механических характеристик в процессе хранения. Жизнеспособность, определяемая по потере технологических свойств, называют технологической жизнеспособностью.

Жизнеспособность связующего можно определить как время сохранения им необходимых технологических свойств при хранении или в процесс производства композиционного материала.

Так как основные процессы, с точки зрения связующего, при изготовлении ПКМ заключаются в распределении связующего в технологическом пакете, то основным технологическим критерием пригодности является его вязкость. Определение жизнеспособности связующего заключается в исследовании изменения вязкости в процессе хранения и переработки с наложением ограничений применительно к технологии переработки ПКМ. Это реализуется исследованием реокинетики в изотермических и динамических условиях.

Липкость связующего.

Для связующих, рекомендуемых для препреговой технологии переработки, основным технологическим свойством является липкость и ее сохранение в процессе хранения. Как правило, липкость определяется тактильно, для чего используются образцы в виде пленок или препрега.

Определение содержания летучих.

Пористость — одно из свойств композиционного материала, которое влияет на его характеристики. Образование пористости связано, в том числе с выделением летучих веществ, которыми являются низкомолекулярные соединения, из состава связующего. Переход к расплавным связующим, не содержащим удаляемые растворители, снижает количество летучих веществ в их составе, но тем не менее в компонентах связующего всегда присутствуют низкомолекулярные вещества. Они могут быть привнесены из процессов получения исходных компонентов или образоваться в процессе получения связующего.

Основной способ уменьшения содержания таких компонентов — вакуумирование как исходных, и так и готовых композиций, как при изготовлении, так и перед применением. Оценка количества летучих веществ проводится путем определения массы образца до и после термообработки. Для этого применяются в основном аналитические весы, но для более детального изучения процессов выделения летучих используются приборы термогравиметрического анализа и синхронного термического анализа. В этих приборах реализовано постоянное взвешивание образца в процессе нагрева. Приборы синхронного термического анализа могут быть совмещены с ИК- или масс-спектрометрами, что позволяет исследовать химический состав выделяющихся продуктов.

Физико-механические характеристики

Большое значение при определении физико-механических свойств композиционного материала имеют физико-механические характеристики полимерной матрицы. Поэтому при разработке ПКМ оптимизируется и этот параметр. В качестве основных критериев оценки механических характеристик ПКМ используются прочность, модуль и деформация матрицы при различных видах нагружения. Наиболее простым, с учетом сложности изготовления образцов,

является метод статического изгиба, хотя при проведении исследований проводят также испытания на растяжение, сжатие, сдвиг, срез и при других видах нагрузок [14].

Важным моментом исследования свойств полимерной матрицы является оценка влияния воздействия различных факторов: теплового старения, увлажнения, воздействия термоциклирования и микроорганизмов.

Температурные пределы работоспособности материала можно определить, исследовав механические характеристики после воздействия различных условий, в том числе после теплового старения. Наиболее значительно на свойства полимерной матрицы влияет ее влагонасыщение, поэтому оценка механических свойств влагонасыщенной матрицы при различных температурах является необходимым видом испытаний, без которого невозможна полная оценка свойств.

Термостойкость.

Термостойкость определяет предельные условия эксплуатации материала, превышение границы которых приводит к его термодеструкции [4]. Основным методом определения термостойкости является термогравиметрический анализ. С помощью этого метода определяют температуру начала процесса термодеструкции, температуру максимальной интенсивности процесса и количество образовавшегося неразлагаемого в условиях испытания остатка.

Параметры термодеструкции веществ зависят от скорости нагревания, атмосферы в испытательной камере, скорости продувки испытательной камеры и др. Кроме того, деструкция материала может происходить в значительной степени и при температурах, близких к начальным стадиям процесса, но при длительных временах экспозиции. Поэтому материалы, которые потенциально могут применяться в таких условиях, кроме испытаний при динамическом нагреве, должны быть испытаны в изотермических условиях при длительной экспозиции. Только после этого можно делать предположения о температурных диапазонах эксплуатации материала.

Влияние климатических факторов.

Атмосферные факторы (температура, влажность, солнечная радиация, циклическое изменение температуры и др.) являются активаторами старения, способствуют развитию необратимых процессов в материалах и за время эксплуатации изделий из ПКМ (25-30 лет) могут существенно снизить их прочностные свойства [15-20].

Для оценки стабильности свойств ПКМ и изделий из них в условиях эксплуатации традиционно используются два вида климатических испытаний — натурные и лабораторные, проведение которых регламентировано комплексом как отечественных, так и зарубежных стандартов.

При экспозиции материалов и изделий в натурных климатических условиях на объекты испытаний воздействует весь комплекс климатических факторов. Испытания в натурных условиях дают наиболее полную и достоверную информацию о поведении полимерных материалов в процессе длительного хранения и эксплуатации. В то же время натурные испытания обладают существенными недостатками, заключающимися в первую очередь в их длительности, которая может составлять до 10-15 лет, кроме того, для объективного исследования стойкости материалов необходимо иметь атмосферные площадки в различных климатических зонах.

Лабораторные испытания на стойкость к воздействующим внешним климатическим факторам занимают существенно меньше времени по сравнению

с натурными испытаниями, проводятся, как правило, на форсированных режимах при совместном воздействии повышенной температуры, влажности, ультрафиолетового излучения и др. факторов. Такие испытания позволяют уже на этапе разработки связующих и ПКМ на их основе подобрать оптимальные рецептуры и компоненты материалов, провести оценочные и сравнительные испытания, отработку технологических режимов изготовления изделий.

Результаты лабораторных климатических испытаний могут также применяться в качестве критерия качества для выявления дефектов, которые могут возникнуть в образцах и изделиях, а также в целях выявления грубых нарушений технологических процессов их изготовления и для сравнительной оценки климатической стойкости материалов, технологий, конструктивных решений изделий и узлов с применением ПКМ.

Испытания связующих на пожаробезопасность.

В отличие от большинства металлов и их сплавов, ПКМ могут представлять большую пожарную опасность – воспламеняться и распространять пламя, выделять при горении тепло, способствующее развитию очага пожара, при термодеструкции образовывать непрозрачный дым, затрудняющий ориентацию и токсичные вещества. В связи с этим, при применении ПКМ и конструктивных элементов на их основе требуется определение и максимально возможное (но одновременно экономически и функционально обоснованное) снижение характеристик пожарной опасности.

В мировой и отечественной практике имеется широкий спектр методов и испытаний для определения характеристик пожарной опасности полимерных связующих. Испытания проводят на образцах как отвержденных, так и неотвержденных полимерных связующих.

При оценке пожарной опасности полимерных связующих определяются следующие характеристики: температурные и концентрационные условия воспламеняемости, способность к горению и распространению пламени, количество выделяемого при горении тепла, оптическая плотность дыма, токсичность продуктов горения. При использовании стандартов необходимо разделять методы, применяемые для оценки пожарной безопасности отвержденных (собственно полимерной матрицы) и неотвержденных полимерных связующих.

Для неотвержденных (жидких) полимерных связующих проводят определение температур вспышки, воспламенения, самовоспламенения, температурных и концентрационных пределов распространения пламени.

Для отвержденных полимерных связующих возможно определение негорючести, стойкости к воздействию температуры, температур воспламенения и дымообразующей способности, теплот сгорания и горения, концентраций образующихся при горении газов и их токсичности [20].

Для определения значений некоторых видов характеристик требуется проведение испытаний не непосредственно на образцах полимерных матриц, а необходимо изготовление композиционных материалов. На результаты испытаний по определению характеристик пожарной опасности влияет не только используемый метод испытаний, но также толщина образца, вид и характеристики наполнителя. Характеристики пожарной опасности, полученные на образцах ненаполненных полимерных матриц и образцах ПКМ, могут существенно различаться между собой.

Хроматографические методы исследований.

Хроматографические методы анализа пока не находят широкого применения в авиационной промышленности. Однако они могут быть использованы для анализа керамических прекурсоров, а также для анализа полимерных связующих как для оптимизации технологических процессов, так и для контроля качества готовой продукции [22].

Различными методами хроматографии можно определять молекулярномассовое распределение связующих; чистоту мономеров, отвердителей, модификаторов, растворителей, разбавителей связующих; проводить определение основных компонентов и добавок, молекулярные характеристик и динамики выделения летучих веществ при отверждении связующих; определение летучих компонентов, молекулярных характеристик экстрактов, динамики выделения летучих компонентов в процессе пиролиза отвержденных материалов; определение вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Применительно к анализу связующих для ПКМ наиболее распространенным является метод жидкостной гель-проникающей хроматографии, с помощью которого можно охарактеризовать молекулярные характеристики. Этот метод основан на использовании в качестве подвижной фазы органических растворителей, а в качестве сорбента — сшитого пористого полимера неполярной природы со специально подобранным распределением пор по размерам. Удерживание и разделение соединений в режиме гель-проникающей хроматографии происходят в основном за счет различий в размерах их молекул и возможности проникновения в поры различного размера.

Рассчитываемое по результатам анализа молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров представляет собой нормированную зависимость относительного содержания молекул с различной молекулярной массой от ее логарифма. Сравнение ММР различных образцов позволяет проводить контроль их качества для оптимизации и оценки воспроизводимости процессов получения и/или переработки образцов и оценить их реакционную способность (по изменению профиля). Кроме того, с помощью полученных данных можно оценить содержание различных фракций (в ряде случаев удается разделить низкомолекулярные компоненты и оценить их содержание) и их молекулярную массу.

Таким образом, хроматографические методы в авиационной промышленности можно применять в первую очередь для контроля качества полимерных смол, связующих, отвердителей, пластификаторов и др., а также для мониторинга загрязнения воздуха рабочей зоны. Использование этих методов позволяет определять в образцах растворители и легколетучие добавки, исходные компоненты и низкомолекулярные продукты их взаимодействия, а также степень олигомеризации полимеров и их молекулярный профиль.

Методы ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия (и вообще спектроскопические методы) позволяет определять степень превращения компонентов. Но оценить возможность протекания дальнейшей реакции нельзя. Дополняет этот метод ДСК, поэтому при совместном использовании обоих методов можно наиболее полно исследовать состояние полимерной матрицы.

Исследования методами микроскопии.

Метод анализа оптического изображения используют для измерения объемной доли волокна, получения информации о геометрических характеристиках волокон и пор, и о характере их распределения в полимерной

матрице. Оптическую микроскопию применяют для: контроля качества ПКМ (анализа размера составляющих элементов, структуры ПКМ как на стадии разработки, так и в готовых изделиях); фазового анализа; определения расстояния между отдельными составляющими ПКМ; определения толщины отдельных слоев в составе ПКМ [23].

Идентификация фаз в ПКМ при исследовании методом оптической микроскопии основывается на световом контрасте анализируемых фаз. Адекватность анализа изображений, полученных данным методом, определяется уровнем контраста между полимерной матрицей и армирующим волокнистым наполнителем.

Исследование образцов ПКМ на наличие микропор, особенно захватывающих границы раздела «волокно-матрица», позволяют выявить возникновение и рост трещин и последующее разрушение ПКМ. Определение и анализ соответствия степени наполнения и структуры армирования полимерной матрицы обеспечивает стабильность свойств ПКМ.

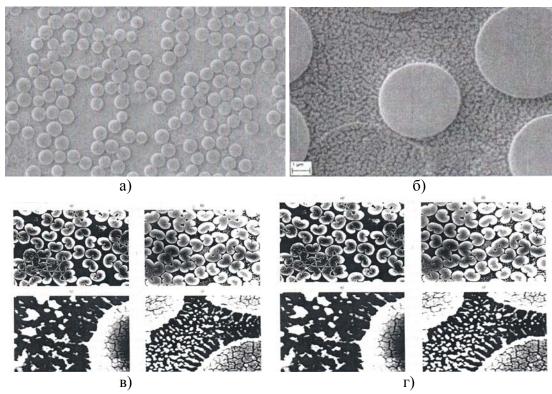


Рис.4. Изображение микроструктуры углепластика методом РЭМ: а) x2500; б) x20000. Определение методом СЭМ изменения плотности упаковки волокон ($\varepsilon-x2000$) и микро фазовой структуры ($\Gamma-x20000$) эпоксидной матрицы между волокнами в углепластике при отверждении без высокого давления.

Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применяют для исследования структуры как отвержденных связующих самостоятельно, так и в составе ПКМ. Исследования микроструктуры матрицы в составе ПКМ позволяет установить влияние технологических факторов на плотность упаковки наполнителя и микроструктуру отвержденного связующего, а также влияние механического воздействия в процессе применения на изменение структуры [24-31]. При исследовании фазовой морфологии связующих в составе ПКМ на основе термореактивных полимеров, модифицированных термопластами, данный метод

эффективен для выяснения структуры ПКМ и поверхности связующего после разрушения материала, благодаря получению информации о структуре граничного слоя на поверхности волокна.

Неразрушающий контроль

Неразрушающий контроль применяют для определения дефектов в ПКМ, которые существенно ухудшают эксплуатационные характеристики изделий [32-35].

Дефекты возникают из-за недостаточно полного отверждения связующего и отклонений в составе материала по всему объему от нормированных показателей. Дефект, связанный с недоотверждением матрицы, приводит к снижению теплостойкости материала, к резкому ухудшению таких эксплуатационных характеристик, как водо- и влагостойкость, к снижению сопротивления материала к действию агрессивных сред, а также к изменению характера разрушения материала при статическом и усталостном динамическом нагружении. Отклонение в составе в значительном объеме материала приводит к существенным изменениям характеристик прочности, упругости и эксплуатационной надежности ПКМ.

Обнаружение микродефектов и оценка их влияния на свойства ПКМ непосредственно в детали или конструкции без их разрушения проводят различными методами диагностики: акустическими, тепловыми, электрическими и другими методами неразрушающего контроля. Основными из них являются ультразвуковые методы. Они не требуют громоздкой аппаратуры для их реализации и могут применяться не только в лабораторных, но и в полевых условиях.

В качестве параметров диагностики используются акустические характеристики материалов (скорость прохождения и коэффициент затухания ультразвуковых колебаний в материале), которые, так же как состав и искомые физико-механические характеристики материала (плотность, пористость, упругие и прочностные свойства и т.п.), зависят от структуры материала. Наиболее информативными параметрами диагностики являются скорость и затухание ультразвуковых колебаний при прохождении акустических сигналов в объекте контроля (плита или лист ПКМ).

Применяемая для диагностики ПКМ лазерная оптико-акустическая система (ЛОАС) позволяет определять такие структурные и физико-механические характеристики ПКМ, как плотность, пористость, состав (соотношение основных компонентов — полимерной матрицы и волокнистого наполнителя), степень отверждения матрицы, модуль упругости, прочностные характеристики, усталостные повреждения [36]. Контроль проводится лазерно-акустическим способом ультразвукового метода прохождения или метода отражения. Упругие (ультразвуковые) колебания возбуждаются с помощью лазерных импульсов, генерируемых лазером и подаваемых по оптоволоконному кабелю в зону контроля конструкции из ПКМ. При диагностике используется спектральный анализ сигналов, прошедших по контролируемому материалу и несущих информацию о структуре и свойствах ПКМ. Одним из достоинств лазерно-акустического метода является то, что этим методом можно с высокой степенью достоверности оценивать степень отверждения матрицы в заготовках ПКМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для исследования свойств термореактивных связующих как на стадии их получения и применения, так и в составе ПКМ, можно использовать широкий спектр методов, позволяющих получать достоверную и полную информацию об их свойствах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Каблов Е.Н. *Контроль качества материалов гарантия безопасности* эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. №1. С.3-8.
- 2. Каблов Е.Н. *Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки* // Вестник Российской академии наук. 2020. Т.90. №4. С.331-334.
- 3. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. *Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор)* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. − 2018. − №12. − Ст.7. http://www.viam-works.ru (дата обращения 25.12.2020). DOI: 10.8577/2307-6046-2018-0-62-70.
- 4. Бабин А.Н., Петрова А.П. *Методы испытаний и исследований основных свойств полимерных связующих для конструкционных ПКМ* // «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам» приложение к журналу «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2016. №3. С.52-59.
- 5. Старостина И.В., Петрова А.П., Шевченко Ю.Н., Шишимиров М.В. *Контроль термопластичных связующих для композиционных термопластичных материалов (обзор)* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №4. Ст.11. http://www.viam-works.ru (дата обращения 25.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
- 6. Шимкин А.А. *Методы определения времени гелеобразования полимерных связующих и препрегов* // Российский Химический Журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2014. Т.LVIII. №3,4. С.55-61.
- 7. Plastics determination of dynamic mechanical properties. Part II: Glass transition temperature // ISO 6721-11. Switzerland: International organization for standardization. 2012. P. 12
- 8. Шимкин А.А., Хасков М.А. *Определение температуры стеклования влажных образцов методом динамического механического анализа* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т.82. №3. С.44-48.
- 9. Шимкин А.А. *Влияние продувочного газа на температуру стеклования* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т.80. №11. С.40-43.
- 10. Бурхан О.Л., Рахматуллин А.Э., Качура С.М. и др. *Методика неразрушающего контроля температуры стеклования в изделиях из ПКМ* // Изв. Самарского научного центра РАН. 2012. Т.14. №4(2). С.725-729.
- 11. Bicerano J. *Glass transition* / Encyclopedia of polymer science and technology. Vol.2. Ed. by Mark H.F. New York: Wiley-Interscience, 2004. 655 p.
- 12. Foreman J., Sauerbrunn S.R., Marcozzi C.L. *Exploring the sensitivity of thermal analysis techniques to the glass transition.* TA Instruments: Thermal analysis & rheology, application note number TA-082B (www.tainstruments.com)

- 13. Riesen R., Schawe J. *The glass transition temperature measured by different TA techniques. Part 1: overview.* // Mettler Toledo. 2003. No.1. Usercom 17. P.1 (www.us.mt.com)
- 14. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. *Квалификационные испытания материала основа его безопасного и эффективного применения конструкции* // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С.440-447.
- 15. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. *Исследование* полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. − 2013. − №1 http://www.viam-works.ru (дата обращения 23.12.2020).
- 16. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. *Исследование* влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ // Авиационные материалы и технологии. − 2011. №4. C.41-45.
- 17. Кириллов В.Н., Вампиров Ю.М., Дрозд Е.А. *Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплового влажного и умеренно теплого климата* // Авиационные материалы и технологии. − 2012. − №4. − С.31-38.
- 18. Ефимов В.А., Старцев О.В. *Исследование климатической стойкости полимерных материалов*. *Проблемы и пути их решения* // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С.412-422.
- 19. Старцев В.О. *Методы исследования старения полимерных связующих* // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №9. С.16-26.
- 20. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. *Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов //* Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №1. Ст.12 http://www.viam-works.ru (дата обращения 29.01.2021) DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
- 21. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Госхимиздат, 1951. 676 с.
- 22. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. *Хроматографические методы анализа:* возможности применения в авиационной промышленности // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т.83. №4. С.5-13.
- 23. Гуляев А.И., Исходжанова И.В., Журавлева П.Л. *Применение метода оптической микроскопии для количественного анализа структуры ПКМ //* Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. C.51-56. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-7-7. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 09.01.2021).
- 24. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. *Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор)* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст.09. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9. URL: http://www.viamworks.ru (дата обращения 27.12.2020).
- 25. Гуляев А.И., Шартаков С.В. *Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокно-матрица» в углепластиках* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7(43). С.67-76 DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 13.01.2021).
- 26. Деев И.С., Кобец Л.П. *Микроструктура эпоксидных матриц* // Механика композитных материалов. -1986. -№1. C.3-8.

- 27. Деев И.С., Кобец Л.П. *Фрактография эпоксидных полимеров* // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1996. Т.38. №4. С.627-633.
- 28. Деев И.С., Кобец Л.П. *Исследование микроструктуры и микрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. − 1999. − Т.65. − №4. − С.27-34.
- 29. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // Коллоидный журнал. 1999. Т.61. №5. С.650-660.
- 30. Кобец Л.П., Деев И.С. *Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе* // Российский химический журнал. 2010. T.LIV. №1. С.67-68.
- 31. 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. − C.35-50. DOI:10. 18577/2307-6046-2014-0-7-7-7. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 26.12.2020).
- 32. Мурашов В.В., Румянцев А.Ф. Дефектоскопия и диагностика полимерных материалов акустическими методами / В книге Авиационные материалы. 75 лет. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2007. М.: ВИАМ, 2007. С.342-347.
- 33. Мурашов В.В. *Определение физико-механических характеристик и состава полимерных композиционных материалов акустическими методами* // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С.465-475.
- 34. Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Мурашов В.В., Уральский М.П. *Диагностика состава и свойств композитов неразрушающими методами контроля* // Авиационные материалы и технологии. 2002. №1. С.29-34.
- 35. Карабутов А.А., Поливанов И.М., Подымова Н.Б., Резников А.В. *Применение ND:YAG-лазера с диодной накачкой в неразрушающем ультразвуковом контроле графито-эпоксидных композитов* // Контроль. Диагностика. − 2002. − №11. − C.24-29.
- 36. Постнов В.И., Бурхан О.Л., Рахматуллин А.Э., Качура С.М. *Неразрушающие методы контроля содержания связующих в препрегах и ПКМ* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. С.32-44. URL: http://www.viamworks.ru (дата обращения 27.12.2020).

REFERENCES

- 1. Kablov E.N. Kontrol' kachestva materialov garantiya bezopasnosti ehkspluatatsii aviatsionnoj tekhniki [Quality control of materials security accreditation of operation of aviation engineering]. Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2001, No.1, Pp.3-8.
- 2. Kablov E.N. Materialy novogo pokoleniya i tsifrovye tekhnologii ikh pererabotki [Materials of new generation and digital technologies of their processing]. Vestnik Rossijskoj akademii nauk, 2020, Vol.90, No.4, Pp.331-334.
- 3. Petrova A.P., Mukhametov R.R., Shishimirov M.V., Pavliuk B.F., Starostina I.V. *Metody ispytanij i issledovanij termoreaktivnykh svyazuyushhikh dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov (obzor) [Test methods and researches thermosetting binding for polymeric composite materials (overview)].* Trudy VIAM: ehlektronnyj

- nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2018, No.12, St.7. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 25.12.2020). DOI: 10.8577/2307-6046-2018-0-62-70.
- 4. Babin A.N., Petrova A.P. *Metody ispytanij i issledovanij osnovnykh svojstv polimernykh svyazuyushhikh dlya konstruktsionnykh PKM [Test methods and researches of the main properties polymeric binding for constructional PCM]*. "Kommentarii k standartam, TU, sertifikatam" prilozhenie k zhurnalu "Vse materialy. Ehntsiklopedicheskij spravochnik", 2016, No.3, Pp.52-59.
- 5. Starostina I.V., Petrova A.P., Shevchenko Iu.N., Shishimirov M.V. Kontrol' termoplastichnykh svyazuyushhikh dlya kompozitsionnykh termoplastichnykh materialov (obzor) [Control thermoflexible binding for composite thermoflexible materials (overview)]. Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2019, No.4, St.11. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 25.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
- 6. Shimkin A.A. Metody opredeleniya vremeni geleobrazovaniya polimernykh svyazuyushhikh i prepregov [Methods of definition of time of gelation polymeric binding and prepregs]. Rossijskij khimicheskij zhurnal (zhurnal Rossijskogo khimicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva), 2014, Vol.LVIII, No.3,4, Pp.55-61.
- 7. Plastics determination of dynamic mechanical properties. Part II: Glass transition temperature. ISO 6721-11. Switzerland: International organization for standardization, 2012, 12 p.
- 8. Shimkin A.A., Khaskov M.A. Opredelenie temperatury steklovaniya vlazhnykh obraztsov metodom dinamicheskogo mekhanicheskogo analiza [Determination of glass transition temperature of wet samples by method of the dynamic mechanical analysis]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2016, Vol.82, No.3, Pp.44-48.
- 9. Shimkin A.A. Vliyanie produvochnogo gaza na temperaturu steklovaniya [Influence of blowdown gas on glass transition temperature]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2014, Vol.80, No.11, Pp.40-43.
- 10. Burkhan O.L., Rakhmatullin A.E., Kachura S.M. i dr. *Metodika nerazrushayushhego kontrolya temperatury steklovaniya v izdeliyakh iz PKM [Technique of non-destructive testing of glass transition temperature in products from PCM]*. Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN, 2012, Vol.14, No.4(2), Pp.725-729.
- 11. Bicerano J. *Glass transition*. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol.2. New York, Wiley-Interscience, 2004, 655 p.
- 12. Foreman J., Sauerbrunn S.R., Marcozzi C.L. *Exploring the sensitivity of thermal analysis techniques to the glass transition*. TA Instruments: Thermal analysis & rheology, application note number TA-082B (www.tainstruments.com).
- 13. Riesen R., Schawe J. *The glass transition temperature measured by different TA techniques. Part 1: overview.* Mettler Toledo, 2003, No.1. Usercom 17. P.1 (www.us.mt.com).
- 14. Erasov V.S., Iakovlev N.O., Nuzhnyi G.A. Kvalifikatsionnye ispytaniya materiala osnova ego bezopasnogo i ehffektivnogo primeneniya konstruktsii [Qualification tests of material basis of its safe and effective application of design]. Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2012, No.S, Pp.440-447.
- 15. Efimov V.A., Shvedkova A.K., Koren'kova T.G., Kirillov V.N. Issledovanie polimernykh konstruktsionnykh materialov pri vozdejstvii klimaticheskikh faktorov i nagruzok v laboratornykh i naturnykh usloviyakh [Research of polymeric constructional materials at influence of climatic factors and loadings in laboratory

- and natural conditions]. Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2013, No.1. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 23.12.2020).
- 16. Kirillov V.N., Efimov V.A., Shvedkova A.K., Nikolaev E.V. *Issledovanie vliyaniya klimaticheskikh faktorov i mekhanicheskogo nagruzheniya na strukturu i mekhanicheskie svojstva PKM [Research of influence of climatic factors and mechanical loading on structure and the PCM mechanical properties]*. Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2011, No.4, Pp.41-45.
- 17. Kirillov V.N., Vampirov Iu.M., Drozd E.A. Issledovanie atmosfernoj stojkosti polimernykh kompozitsionnykh materialov v usloviyakh atmosfery teplovogo vlazhnogo i umerenno teplogo klimata [Research of atmospheric firmness of polymeric composite materials in the conditions of the atmosphere of thermal wet and moderately warm climate]. Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2012, No.4, Pp.31-38.
- 18. Efimov V.A., Startsev O.V. *Issledovanie klimaticheskoj stojkosti polimernykh materialov. Problemy i puti ikh resheniya [Research of climatic firmness of polymeric materials. Problems and ways of their decision].* Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2012, No.S, Pp.412-422.
- 19. Startsev V.O. Metody issledovaniya stareniya polimernykh svyazuyushhikh [Methods of research of aging of the polymeric binding]. Klei. Germetiki. Tekhnologii, 2020, No.9, Pp.16-26.
- 20. Laptev A.B., Pavlov M.R., Novikov A.A., Slavin A.V. Sovremennye tendentsii razvitiya ispytanij materialov na stojkost' k klimaticheskim faktoram (obzor). Chast' 1. Ispytaniya novykh materialov [Current trends of development of tests of materials on resistance to climatic factors (overview). Part 1. Tests of new materials]. Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2021, No.1, St.12. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 29.01.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
- 21. Perel'man V.I. *Kratkij spravochnik khimika [Short directory of the chemist]*. Moskva, Goskhimizdat, 1951, 676 p.
- 22. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. *Khromatograficheskie metody analiza:* vozmozhnosti primeneniya v aviatsionnoj promyshlennosti [Chromotographic methods of the analysis: possibilities of application in the aviation industry]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2017, Vol.83, No.4, Pp.5-13.
- 23. Guliaev A.I., Iskhodzhanova I.V., Zhuravleva P.L. *Primenenie metoda opticheskoj mikroskopii dlya kolichestvennogo analiza struktury PKM [Application of method of optical microscopy for the quantitative analysis of structure of PCM]*. Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2014, No.7, Pp.51-56. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-7-7. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 09.01.2021).
- 24. Guliaev A.I., Zhuravleva P.L. *Metodologicheskie voprosy analiza fazovoj morfologii materialov na osnove sinteticheskikh smol, modifitsirovannykh termoplastami (obzor) [Methodological questions of the analysis of phase morphology of materials on the basis of the synthetic pitches modified by thermoplastics (overview)].* Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2015, No.6, St.09. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 27.12.2020).
- 25. Guliaev A.I., Shartakov S.V. Kolichestvennyj analiz mikrostruktury granichnogo sloya "volokno-matritsa" v ugleplastikakh [The quantitative analysis of microstructure of boundary layer "fiber matrix" in carboplasty]. Trudy VIAM:

- ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2016, No.7(43), Pp.67-76. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 13.01.2021).
- 26. Deev I.S., Kobets L.P. *Mikrostruktura ehpoksidnykh matrits [Microstructure of epoxy matrixes]*. Mekhanika kompozitnykh materialov, 1986, No.1, Pp.3-8.
- 27. Deev I.S., Kobets L.P. *Fraktografiya ehpoksidnykh polimerov [Fraktografiya of epoxy polymers]*. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A, 1996, Vol.38, No.4, Pp.627-633.
- 28. Deev I.S., Kobets L.P. Issledovanie mikrostruktury i mikropolej deformatsij v polimernykh kompozitakh metodom rastrovoj ehlektronnoj mikroskopii [Research of microstructure and microfields of deformations in polymeric composites method of raster electron microscopy]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 1999, Vol.65, No.4, Pp.27-34.
- 29. Deev I.S., Kobets L.P. *Strukturoobrazovanie v napolnennykh termoreaktivnykh polimerakh [Structurization in the filled thermosetting polymers]*. Kolloidnyj zhurnal, 1999, Vol.61, No.5, Pp.650-660.
- 30. Kobets L.P., Deev I.S. Strukturoobrazovanie v termoreaktivnykh svyazuyushhikh i matritsakh kompozitsionnykh materialov na ikh osnove [Structurization in thermosetting binding and matrixes of composite materials on their basis]. Rossijskij khimicheskij zhurnal, 2010, Vol.LIV, No.1, Pp.67-68.
- 31. Deev I.S., Kablov E.N., Kobets L.P., Chursova L.V. *Issledovanie metodom skaniruyushhej ehlektronnoj mikroskopii deformatsii mikrofazovoj struktury polimernykh matrits pri mekhanicheskom nagruzhenii [Research by method of scanning electron microscopy of deformation of microphase structure of polymeric matrixes at mechanical loading]*. Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2014, No.7, Pp.35-50. DOI: 10. 18577/2307-6046-2014-0-7-7-7. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 26.12.2020).
- 32. Murashov V.V., Rumiantsev A.F. *Defektoskopiya i diagnostika polimernykh materialov akusticheskimi metodami [Defektoskopiya and diagnostics of polymeric materials by acoustic methods]*. V knige Aviatsionnye materialy. 75 let. Izbrannye trudy "VIAM" 1932-2007. Moskva, VIAM, 2007, Pp.342-347.
- 33. Murashov V.V. Opredelenie fiziko-mekhanicheskikh kharakteristik i sostava polimernykh kompozitsionnykh materialov akusticheskimi metodami [Definition of physicomechanical characteristics and composition of polymeric composite materials acoustic methods]. Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2012, No.5, Pp.465-475.
- 34. Rumiantsev A.F., Guniaev G.M., Murashov V.V., Ural'skii M.P. *Diagnostika* sostava i svojstv kompozitov nerazrushayushhimi metodami kontrolya [Diagnostics of structure and properties of composites nondestructive control methods]. Aviatsionnye materialy i tekhnologii, 2002, No.1, Pp.29-34.
- 35. Karabutov A.A., Polivanov I.M., Podymova N.B., Reznikov A.V. *Primenenie ND:YAG-lazera s diodnoj nakachkoj v nerazrushayushhem ul'trazvukovom kontrole grafito-ehpoksidnykh kompozitov [Use of the ND:YAG-laser with diode pumping in non-destructive ultrasonic testing of graphite-epoxy composites]*. Kontrol'. Diagnostika, 2002, No.11, Pp.24-29.
- 36. Postnov V.I. Burkhan O.L., Rakhmatullin A.E., Kachura S.M. Nerazrushayushhie metody kontrolya soderzhaniya svyazuyushhikh v prepregakh i PKM [Nondestructive control methods of the contents binding in prepregs and PCM].

Trudy VIAM: ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2013, No.2, Pp.32-44. http://www.viam-works.ru (data obrashheniya 27.12.2020).

Поступила в редакцию 21 декабря 2020 года.

Сведения об авторах:

Гусева Марина Александровна — к.х.н., с.н.с., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ), г. Москва, Россия; e-mail: gus.mar.alex@gmail.com Петрова Алефтина Петровна — д.т.н., проф., г.н.с., Лаборатория «Клеи и клеевые препреги», Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ), г. Москва, Россия