

Исследование свойств комбинированных многослойных полимерных материалов
для воздухоплавательной техники

Study of the properties of combined multilayer polymer materials for aeronautical equipment

А.А. ЕФРЕМОВА¹, Н.М. ЧАЛАЯ¹, Т.А. ИВАНЕНКО², И.Н. ЦАПЕНКО², А.А. ЩЕПЕЛЕВ¹

А.А. EFREMOVA¹, N.M. CHALAYA¹, T.A. IVANENKO², I.N. TSAPENKO², A.A. SHCHEPELEV¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Joint Stock Company “Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO “Plastic”, Moscow, Russia

tschalaya@yandex.ru

Приведены результаты исследований изменений физико-механических свойств термостойких полиэтилентерефталатных (ПЭТ), полиимидных (ПИ) и фторопластовых (ФП) плёнок, а также синтетических полиэтилентерефталатных (ПЭТ) и арамидных тканей в широком интервале заданных температур выдержки и времен температурных воздействий. Выявлены наиболее приемлемые термостойкие полимерные плёнки и ткани для использования их в надувных конструкциях воздухоплавательной техники. Оценка эксплуатационных параметров исследуемых материалов показала линейный характер изменения свойств в заданном температурном и временном интервале исследований.

Ключевые слова: комбинированные материалы, ПЭТ, ПИ, ФП плёнки, ткань ПЭТ, арамидная ткань, прочность, усадка комбинированных материалов

The results of studies of changes in the physical and mechanical properties of heat-resistant polyethylene terephthalate (PET), polyimide (PI) and fluoroplastic (PP) films, as well as synthetic polyethylene terephthalate (PET) and aramid fabrics in a wide range of specified exposure temperatures and temperature exposure times are presented. The most suitable heat-resistant polymer films and fabrics for use in inflatable structures of aeronautical equipment have been identified. An assessment of the operational parameters of the investigated materials showed linear character of change in properties in a given temperature and time interval of researches.

Keywords: combined polymer materials, PET, PI, FP films, PET fabric, aramid fabric, strength, shrinkage of composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-19-23

Введение

Комбинированные многослойные материалы – системы на базе полимерных пленок и различных слоёв других материалов (тканей, бумаги, фольги и т.д.), соединённых адгезивами. В них сочетаются прочностные характеристики, например, тканей с эластичными, барьерными и другими свойствами полимерных пленок.

Такие материалы нашли широкое применение во многих отраслях промышленности: упаковка пищевых и медицинских продуктов, автомобиле- и приборостроение. Большое значение полимерные комбинированные материалы имеют и в авиа- и космической промышленности, где они применяются для производства надувных конструкций воздухоплавательной техники.

Целью данного исследования является изучение свойств полимерных пленок и синтетических высокомолекулярных тканей в широком температурном интервале для оценки возможности их применения в надувных конструкциях.

Экспериментальная часть

Полимерные комбинированные материалы (ПКМ) для надувных конструкций, применяемых в воздухоплавательной технике, должны

обеспечивать высокую термостойкость, разрывную прочность, газонепроницаемость и атмосферостойкость.

Термостойкость определяет предельную температуру, при которой полимер не подвергается процессам химической деструкции. Химическая устойчивость полимеров при нагреве характеризуется температурой деструкции T_d (аварийная температура работоспособности полимеров и полимерных материалов, когда их начальные свойства утрачиваются полностью и необратимо) [1].

На основании исследований [2, 3] и научных работ, ранее проведенных в АО «МИПП НПО «Пластик», были выбраны следующие полимерные пленки: полиимидная, полученная методом полива полипиромеллитамидокислоты на формующую поверхность с последующей термоидизацией (ПИМ, ТУ 6-19-121–85); полиэтилентерефталатная, изготовленная методом экструзии расплава на поверхность вала с последующей ориентацией, термофиксацией и охлаждением полотна (ПЭТ-КЭ, ГОСТ 24234–80); и фторопластовая на основе Ф4-МБ, полученная плоскощелевой экструзией расплава (ФП, ТУ 22.21.30.30-010-04806898–2019). Их физико-механические характеристики и температурные интервалы эксплуатации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика полимерных пленок.

Наименование показателя	Пленка полиимидная (ПИМ) ТУ 6-19-121–85	Пленка полиэтилентерефталатная (ПЭТ) ГОСТ 24234–80	Пленка фторопластовая ТУ 22.21.30-010-04806898–2019
Интервал рабочих температур, °С	От минус 60 до плюс 220	От минус 70 до плюс 180	От минус 200 до плюс 200
Прочность при разрыве, МПа, не менее	147 (в продольном направлении) 137 (в поперечном направлении)	172 для пленки тип КЭ, сорт высший	25
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	60 (в обоих направлениях)	50 для пленки тип КЭ	300 – 350

Помимо хороших прочностных показателей при выборе пленок также был сделан акцент на их химическую и радиационную устойчивость, газопроницаемость и адгезию к различным подложкам. Таким образом, помимо хорошей термостойкости и прочности, выбранные пленки устойчивы к воздействию кислот и щелочей, ионизирующих излучений, а при комбинировании с синтетическими тканями такие материалы дают хорошие значения по газопроницаемости.

Свойства пленок были исследованы в широком температурно-временном интервале. Параметры исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Температурно-временные параметры исследования.

Температура, °C	минус 50	+90	+120	+180
Время, ч	48	48	1	0,5

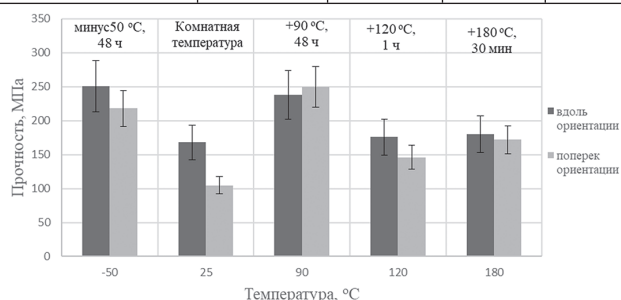


Рис. 1. Изменение прочности при разрыве полиимидной пленки толщиной 12 мкм от температуры предварительной обработки.

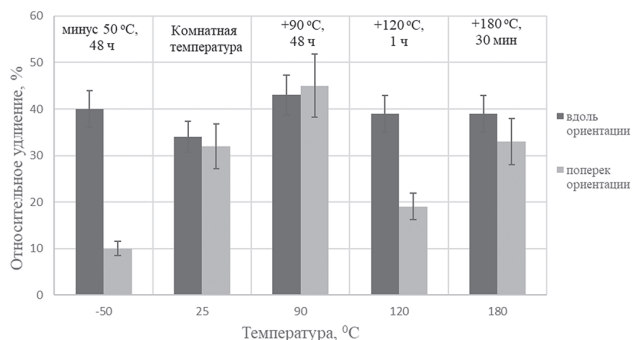


Рис. 2. Изменение относительного удлинения полиимидной пленки толщиной 12 мкм при разрыве от температуры предварительной обработки.

Физико-механические характеристики оценивались по изменению прочности и относительного удлинения при разрыве. Испытания проводились по ГОСТ 14236–81.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты исследования свойств полиимидной пленки.

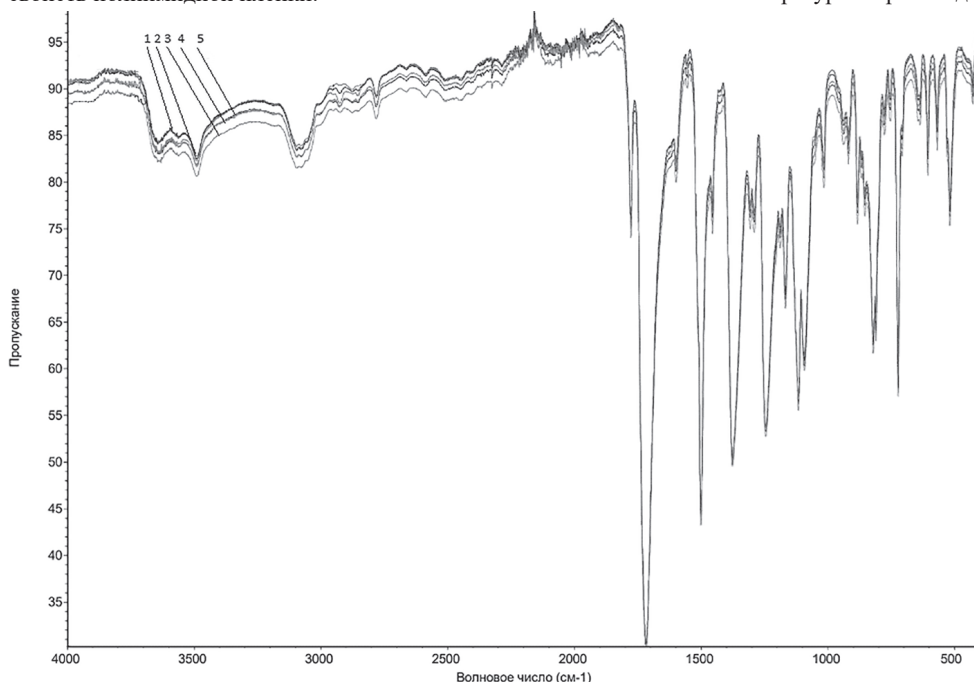


Рис. 3. Сравнительная ИК-спектрограмма термообработанных пленок ПМ:
1 – комнатная температура, 2 – минус 50°C (48 ч), 3 – 90°C (48 ч), 4 – 120°C (1 ч), 5 – 180°C (30 мин).

Можно отметить, что наибольшие значения прочности при разрыве достигаются при температурах предварительной обработки минус 50°C и +90°C, где время воздействия максимально – 48 часов. Рост прочности при высоких температурах связан с химическими процессами, в частности – циклизацией полиимидов. При отрицательной температуре высокая прочность может быть связана с возрастанием степени кристалличности материала.

Для оценки химической структуры полиимидной пленки после температурного воздействия были сняты ИК-спектрограммы пропускания. Особый интерес представляют области 4000–2500 см⁻¹ и 2500–1500 см⁻¹. В первой области наблюдаются пики, характерные для полиимидных молекул: C=C, C=C, C=O, C=N, ароматические и гетероциклические кольца. Во второй области возможны полосы поглощения функциональных групп O-H, а также различные типы связей C-H [4].

Сравнительная ИК-спектрограмма представлена на рис. 3.

Из результатов исследования ИК-спектров полиимидной пленки ПМ в широком температурном интервале наблюдаются характерные пики функциональных групп, ароматических и гетероциклических ядер. При сравнении диаграмм можно сделать вывод, что в интервале от минус 50 до +180°C химические превращения, такие как последующая имидизация и термоокислительная деструкция, в материале не происходят.

На рисунках 4–7 представлены результаты изучения деформационно-прочностных свойств полиэтилентерефталатных пленок толщиной 8 и 12 мкм.

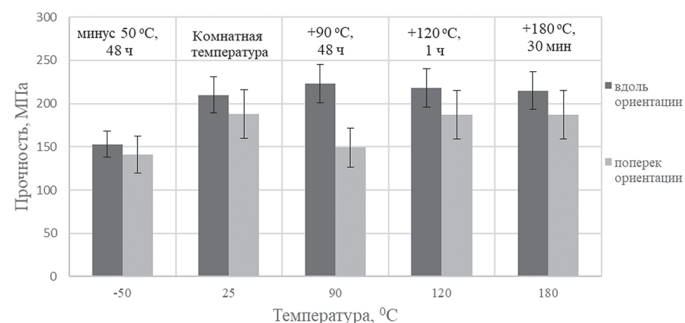


Рис. 4. Изменение прочности при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 12 мкм от температуры предварительной обработки.

При сравнении полиэтилентерефталатных пленок двух толщин – 8 и 12 мкм – можно отметить, что большей прочностью обладает пленка толщиной 12 мкм. Из результатов испытаний следует, что прочность и относительное удлинение при разрыве с ростом температуры предварительной обработки практически не изменяют своих значений. Это объясняется высокой температурой плавления ПЭТ, вследствие чего фазовых переходов в данном интервале температур не происходит.

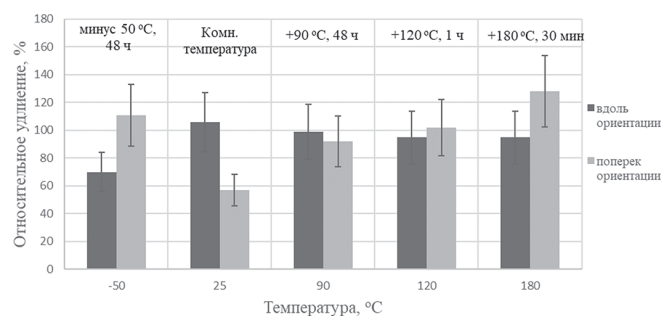


Рис. 5. Изменение относительного удлинения при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 12 мкм от температуры предварительной обработки.

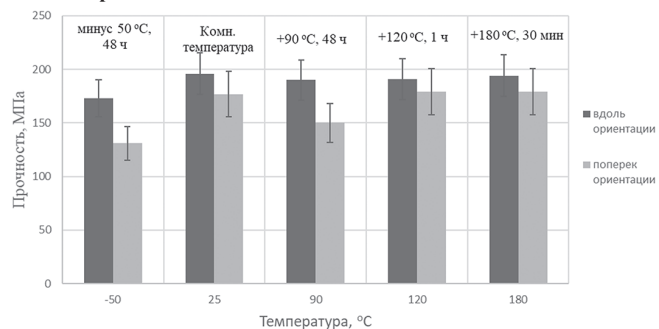


Рис. 6. Изменение прочности при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 8 мкм от температуры предварительной обработки.

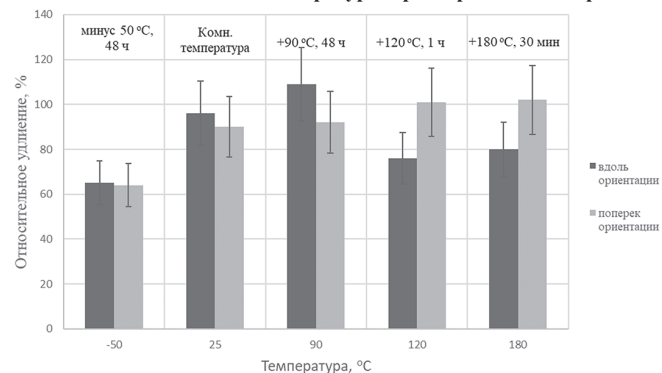


Рис. 7. Изменение относительного удлинения при разрыве полиэтилентерефталатной пленки толщиной 8 мкм от температуры предварительной обработки.

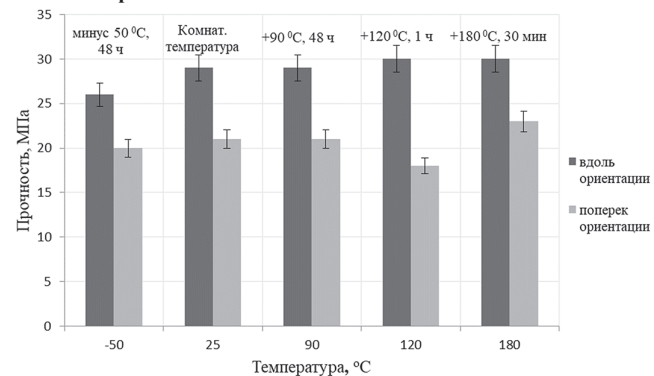


Рис. 8. Изменение прочности фторопластовой пленки Ф-4МБ-Б толщиной 35 мкм от температуры предварительной обработки.

Фторопласты – аморфные термопласты с высокими температурами стеклования и плавления (свыше +320°C). Для таких мате-

риалов характерна низкая прочность при разрыве и высокие значения относительного удлинения при разрыве. Исходя из полученных данных, пленки на основе Ф-4МБ-Б сохраняют свою прочность и относительное удлинение в выбранном температурном диапазоне обработки.

Для оценки эксплуатационных свойств определялась линейная усадка вдоль и поперек ориентации.

Размеры образцов были следующими:

А) Ф-4МБ Б – образец 100×200 мм;

Б) ПЭТ КЭ – образец 100×200 мм;

В) ПМ – образец 160×160 мм.

На образцах отмечался квадрат с длиной сторон 100 мм, по изменению размеров которого с помощью металлической линейки со шкалой 1 мм оценивалась усадка материала.

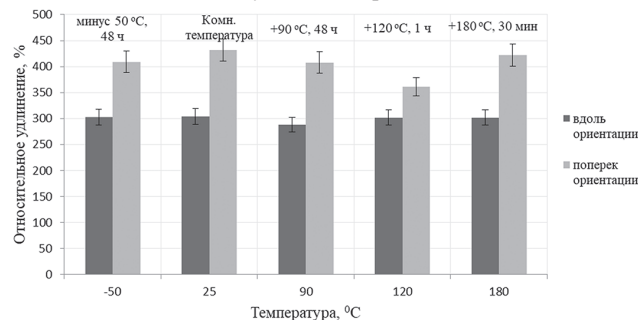


Рис. 9. Изменение относительного удлинения при разрыве фторопластовой пленки Ф-4МБ-Б толщиной 35 мкм от температуры предварительной обработки.

Обработка полученных результатов проводилась по ГОСТ 8.736–2011, рассчитывались доверительные интервалы погрешности измеряемой величины и по полученным данным строились графические зависимости.

Результаты определения усадки представлены в таблице 3.

Выбранные пленки в исследуемом температурно-временном интервале имеют незначительную усадку. В первую очередь это связано с высокой температурой плавления материала, и в данном температурном интервале происходит релаксация напряжений. Таким образом, полимерные пленки на основе следующих материалов – Ф-МБ, ПЭТ и ПИ – могут быть применены для разработки термостойких надувных конструкций, причем их усадка не будет влиять на качество комбинированного материала.

В таблице 4 представлены исследованные синтетические высококомодульные ткани и их основные характеристики.

В области разработки надувных конструкций воздухоплавательной техники нашли широкое применение следующие высококомодульные синтетические ткани – арамидная и полиэфирная.

Ткани на основе пара-арамидных волокон обладают длительной термостойкостью свыше 250°C. При этом тип кручения волокон и переплетения нитей никак не влияет на поведение материала при высокотемпературном режиме эксплуатации [5].

Волокна на основе полиэтилентерефталата обладают такими же высокими механическими характеристиками, как и другие материалы на основе этого полимера [6]. Ткань устойчива к разрывным и раздирающим нагрузкам, обладает хорошими барьерными свойствами и не разрушается под воздействием агрессивных сред, как кислоты и щелочи.

Исследование изменения прочности и относительного удлинения синтетических тканей после температурного воздействия (условия приведены в табл.1) проводилось по методике в соответствии с ГОСТ 29104.4.

Таблица 3. Зависимость линейной усадки пленок от температуры.

Тип пленки	Линейная усадка, %					
	90°C (48 ч)		120°C (60 мин)		180°C (30 мин)	
	Вдоль ориентации	Поперек ориентации	Вдоль ориентации	Поперек ориентации	Вдоль ориентации	Поперек ориентации
ПИ 12 мкм	0,5±0,3	0,5±0,3	0,8±0,5	0,7±0,6	1±0,3	0,9±0,5
ПЭТ 12 мкм	0,5±0,3	0,6±0,5	0,8±0,7	0,6±0,13	0,5±0,3	0,5±0,3
ПЭТ 8 мкм	0,4±0,3	0,7±0,5	0,8±0,5	0,5±0,3	1±0,5	0,8±0,5
Ф-4МБ-Б	0,6±0,4	0,7±0,3	0,9±0,3	0,9±0,4	0,9±0,5	0,9±0,4

Таблица 4. Характеристики высокомодульных синтетических тканей.

Наименование показателя	Ткань арамидная РУСЛАН СВМ-Н, арт. 5494-17, ТУ 13.20.31-208-35227510-2017	Ткань полиэфирная техническая, марка ТЛФ-5 ГОСТ 26095-84
Интервал рабочих температур,	от минус 60°C до плюс 300°C	от минус 70°C до плюс 180°C
Разрывная нагрузка, Н, не менее:		
по основе	3430	372
по утку	3430	372
Относительное удлинение при разрыве, %, не более:		
по основе	10	24
по утку	10	24

Таблица 5. Значения линейной усадки термообработанных синтетических тканей.

Усадка, %	Линейная усадка, %					
	90°C (48 ч)		120°C (60 мин)		180°C (30 мин)	
	По основе	По утку	По основе	По утку	По основе	По утку
Арамидная ткань (ТУ 13.20.31-208-35227510 – 2017)	0,2±0,1	0,3±0,2	0,5±0,4	0,5±0,3	0,3±0,2	0,4±0,2
Полиэфирная ткань (ГОСТ 26095 – 84)	0,3±0,2	0,3±0,2	0,3±0,2	0,4±0,3	0,6±0,2	0,5±0,2

Образцы для испытания подготавливались в соответствии с ТУ или ГОСТ, которым нормируется выбранный материал.

На рисунках 10–13 представлены графические зависимости изменения этих параметров от температуры.

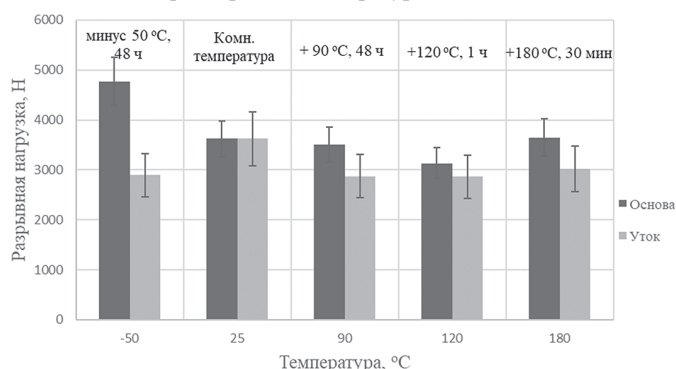


Рис. 10. Изменение разрывной нагрузки арамидной ткани Руслан СВМ-Н арт. 5494-17 от температуры предварительной обработки.

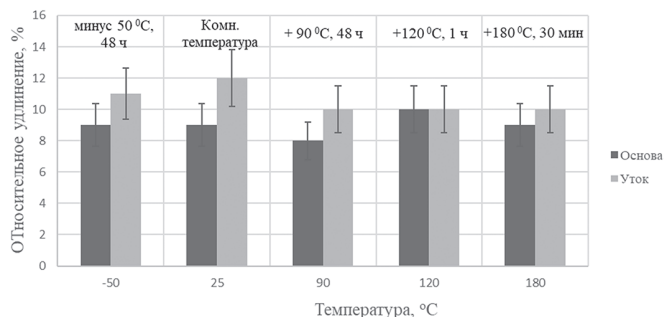


Рис. 11. Изменение относительного удлинения при разрыве арамидной ткани Руслан-СВМ-Н арт. 5494-17 от температуры предварительной обработки.

В результате проведенных исследований удалось установить, что с ростом температуры воздействия на материал происходит незначительное снижение прочности, а деформационные характеристики остаются при этом практически неизменными.

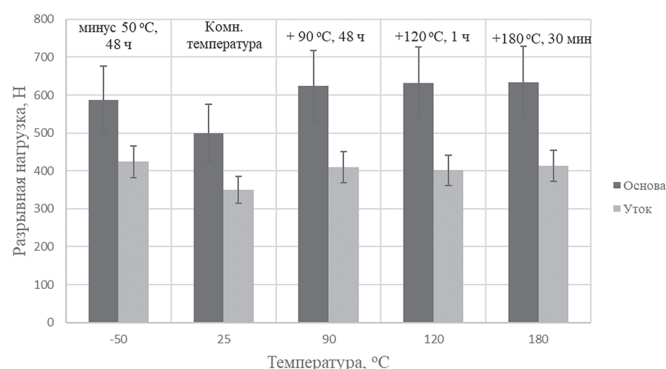


Рис. 12. Изменение разрывной нагрузки полиэфирной ткани марки ТЛФ-5 от температуры предварительной обработки.

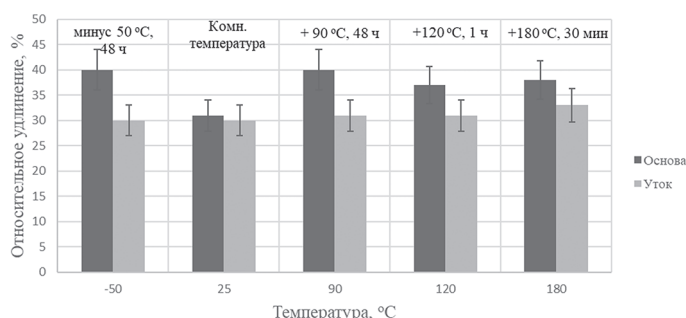


Рис. 13. Изменение относительного удлинения при разрыве полиэфирной ткани марки ТЛФ-5 от температуры предварительной обработки.

Из полученных данных можно сделать вывод, что полиэфирная ткань имеет меньшую прочность по сравнению с арамидной тканью. При всем этом полиэфирная ткань после термообработки в исследуемом диапазоне температур сохраняет свою прочность и относительное удлинение. Такое поведение при различных температурах может найти применение при разработке менее прочных комбинированных материалов, для которых требуется повышенная термостойкость.

В таблице 5 приведены значения линейной усадки синтетических тканей в исследуемом температурном интервале термообработки.

Линейная усадка арамидной ткани не превышает 0,6% в обоих направлениях полотна, а полиэфирной – не более 0,5%.

Сравнивая значения линейной усадки и характер ее изменения для выбранных материалов, можно сделать вывод о том, что усадка синтетических тканей практически в 2 раза меньше, чем у полимерных пленок. Абсолютные значения усадки малы, поэтому для компенсации напряжений при сборке КММ рекомендуем соединять пленки с обеих сторон ткани.

На основании проведенных исследований по изучению способности пленок и тканей сохранять свои свойства в широком температурном интервале была рекомендована следующая конструкция комбинированного многослойного материала (рис. 14).

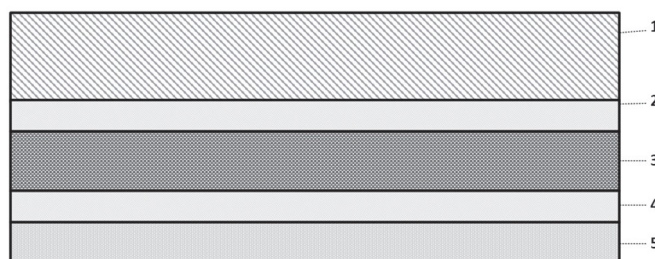


Рис. 14. Конструкция комбинированного многослойного материала.

Материал состоит из следующих слоев: 1 – фторопластовая пленка на основе Ф-4МБ-Б, активированная плазмой с двух сторон, толщиной 35 мкм; 2, 4 – клей МТК-1; 3 – арамидная ткань Руслан СВМ-Н; 5 – полиимидная пленка ПМ толщиной 12 мкм.

Такая конструкция КММ выбрана с целью уменьшения усадки и коробления изделий при работе в условиях высоких температур.

Выбранные пленки имеют схожие показатели температурной усадки и характера ее изменения, что снижает риски расслоения композиции при нагревании.

В таблице 6 приведены основные физико-механические характеристики разработанного материала:

Определение разрывной нагрузки и адгезионной прочности проводилось по методике ГОСТ 30303–95, а исследование адгезионной прочности при расслаивании – по ГОСТ 28966.1–91.

Таблица 6. Характеристики разработанного КММ.

Параметр	Значение
Разрывная нагрузка, Н, образец 50×200 мм	2490
Относительное удлинение при разрыве, %	4
Адгезионная прочность при расслаивании, Н/м:	
между слоями 1 и 3	242
между слоями 3 и 5	476

Из полученных данных видно, что КММ обладает высокой прочностью и низким удлинением при разрыве. Это связано с тем, что основную разрывную нагрузку на себя берет арамидная ткань, которая обладает схожими характеристиками. При исследовании адгезионной прочности получено, что адгезия между полиимидной пленкой и арамидной тканью выше, чем между арамидной тканью и фторопластовой пленкой. Полученные значения по адгезионной прочности удовлетворяют требованиям, которые предъявляются при разработке надувных конструкций в воздухоплавательной технике.

Заключение

Таким образом, в ходе исследования свойств полимерных пленок и высокомолекулярных тканей на основе термостойких полимерных материалов было показано, что выбранные компоненты для разработки многослойных комбинированных материалов не теряют своих свойств в исследуемом температурном интервале.

Прочностные характеристики выбранных материалов практически не изменяются в выбранном температурном интервале, а

усадка незначительна и близка по значениям между собой. Таким образом, комбинированные многослойные материалы на основе исследованных пленок и тканей будут оставаться работоспособными и не разрушаться под действием знакопеременных температур.

В ходе работы был рекомендован комбинированный многослойный материал, который обладает высокой прочностью в условиях растяжения и хорошей адгезией между слоями. На основании полученных данных можно сделать вывод, что полученный материал удовлетворяет требованиям, предъявляемым для разработки и эксплуатации надувных конструкций в воздухоплавательной технике.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров / под ред. Бессонова М.И.. Л.: Наука. 1983. 306 с.
3. Бейдер Э.Я. и др. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. №3. С. 30–44.
4. Романко О.И., Шаповал В.Н. О связи химического строения и термических свойств полиимидов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия «Естественные науки». 2016. №2 (65). С. 103–113.
5. Collision-assisted erosion of hydrocarbon polymers in atomic-oxygen environments / Minton T. K. et al. // High Performance Polymers. 2000. V. 12. №1. P. 27–42.
6. Deopura B. L., Padaki N. V. Synthetic textile fibres: polyamide, polyester and aramid fibres // Textiles and Fashion. – Woodhead Publishing, 2015. P. 97–114.
7. Wilson J. Handbook of textile design // Elsevier. 2001. P. 328–391.