

УДК 620.1:66.017

И.В. Мекалина¹, М.К. Айзатулина¹, Е.Г. Сентюрин¹, А.А. Попов¹

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ФАКТОРОВ НА АВИАЦИОННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-28-34

Исследовано влияние атмосферных факторов на свойства полиметилметакрилатных и сополимерных органических стекол после старения в различных климатических зонах. Проведена оценка физико-механических и оптических характеристик, «серебростойкости», температуры размягчения органических стекол после старения в условиях ГЦКИ, штатов США Аризона и Флорида. Рассмотрены основные особенности климатического старения оргстекла частично сшитой структуры: полиметилметакрилатных типа СО-120С и сополимерных ВОС-1 и ВОС-2 – в ориентированном и неориентированном состояниях. Проведен сравнительный анализ полученных данных с серийно применяемыми оргстеклами СО-120А, АО-120 и Э-2.

Ключевые слова: органические стекла, полиметилметакрилат, сополимер, «серебростойкость», климатическое старение, атмосферостойкость, механические характеристики, коэффициент пропускания, эксплуатация, остекление.

I.V. Mekalina¹, M.K. Aizatulina¹, E.G. Sentjurin¹, A.A. Popov¹

FEATURES OF INFLUENCE OF ATMOSPHERIC FACTORS ON AVIATION ORGANIC GLASS

The paper studies the influence of atmospheric factors on the properties of polymethylmethacrylate and copolymer organic glasses after aging in different climatic zones. The assessment of physical and mechanical, optical characteristics, «silver resistance», softening temperature of organic glasses after aging in the conditions of FCC, Arizona (USA), Florida (USA). The basic features of the climatic ageing of organic glasses of the partially cross-linked structure: polimetilmetakrilata SO-120S and copolymer VOS-1 and VOS-2 – in the oriented and unoriented states. A comparative analysis of the data obtained with commercially used plexiglas SO-120A, AO-120 and E-2.

Keywords: organic glass, polymethylmethacrylate, copolymer, «silver resistance», climatic aging, weather resistance, mechanical characteristics, transmittance, operation, glazing.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В условиях эксплуатации наряду с воздействием эксплуатационных нагрузок детали остекления изделий авиационной техники также подвергаются воздействию атмосферных факторов – солнечной радиации, влаги, озона, тепла, кислорода воздуха и т. д. Поэтому при оценке эксплуатационной надежности материалов остекления на основе органических стекол большое внимание уделяется их атмосферостойкости [1, 2]. Стабильность свойств во времени при воздействии атмосферных факторов – одно из основных требований, предъявляемых к органическим стеклам для остекления самолетов.

На протяжении многих лет применения органических стекол в деталях остекления отечественных самолетов систематизированы данные по исследованию

атмосферостойкости в различных климатических зонах (умеренная, тропическая, субтропическая, полярная) серийных органических стекол линейного строения марок СО-120, АО-120 и Э-2, эксплуатирующихся в деталях остекления самолетов [2–4]. Опыт проведения длительных испытаний оргстекол в различных климатических зонах и результаты длительной эксплуатации оргстекол линейного строения на самолетах показали, что для изделий авиации атмосферостойкость органических стекол является одной из важнейших характеристик для прогнозирования ресурса их эксплуатации. Для оценки ресурсных характеристик вновь разработанных модифицированных оргстекол частично сшитой структуры типа СО-120С и сополимерных оргстекол ВОС-1 и ВОС-2 – в неориентированном и ориентированном состояниях, требуется получение аналогичных данных по их климатической стойкости в различных климатических зонах: с умеренным теплым климатом приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США.

Высокие требования к атмосферостойкости авиационных органических стекол предъявляются и зарубежными производителями авиационной техники. Квалификационные испытания оргстекол по стандартам США требуют проверки стабильности свойств стекол после открытой экспозиции в Южной Флориде в течение 6 мес. По стандарту Великобритании необходима проверка состояния оргстекол после экспозиции во влажном жарком климате Квинселенда (Австралия) в течение 6 мес.

В 1967 году во ФГУП «ВИАМ» совместно с ЦАГИ разработано «Директивное указание о порядке проектирования, изготовления, испытания и эксплуатации фонарей с остеклением из органических стекол». Документ до настоящего времени во многом не потерял актуальности. Применение стекол типа СО-120 в ориентированном состоянии более предпочтительно, чем стекла в неориентированном состоянии. Выполнение рекомендаций, изложенных в данном директивном указании, гарантирует длительность эксплуатации деталей остекления из неориентированного стекла СО-120 в течение 5 и более лет и в течение 10 и более лет – деталей из ориентированного стекла [5–7].

Разработанная отечественная система создания авиационных органических стекол и деталей остекления на их основе основывается на рекомендациях паспортов, выпущенных в ВИАМ, на конкретные марки органических стекол на стадии их опытного освоения. Для серийного производства руководящими документами являются ГОСТ, технологический регламент на изготовление, технические условия, технологические рекомендации и производственные инструкции на технологию переработки, эксплуатации и ремонта [8–10].

Паспорта ВИАМ на конкретные марки органических стекол являются главными документами, которые определяют условия их применения и на первой стадии – ориентировочные сроки эксплуатации. Выбор материалов остекления для конкретных изделий авиационной техники осуществляется с помощью спецификаций, согласованных с ВИАМ. Особенностью отечественного производства деталей авиационной техники является то, что в большинстве они изготавливаются непосредственно в цехах авиационных заводов одновременно с изготовлением самолетов и вертолетов.

Оценка зарубежных органических стекол основывается на системе стандартов по типам материалов, независимо от конкретных марок и особенностей их составов. Применяемые в США акрилатные стекла должны отвечать требованиям стандартов – спецификаций MIL. За рубежом детали остекления изготавливают на специализированных предприятиях, отдельно от основных авиационных изделий. Однако в стандартах на исходные акриловые материалы содержатся требования по характеристикам для обеспечения эксплуатационной надежности деталей остекления: длительное водопоглощение, искусственное и естественное старение, коэффициент роста трещин, «серебростойкость» под нагрузкой при действии химических реагентов, которые реально могут действовать на поверхность оргстекол при эксплуатации (изопропиловый спирт, смесь толуола и изобутилацетата).

В данной работе исследовано влияние атмосферных факторов на свойства полиметилметакрилатных и сополимерных органических стекол после старения в различных климатических зонах. Проведена оценка физико-механических и оптических характеристик органических стекол после старения в условиях ГЦКИ, штатов США Аризона и Флорида.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.4. «Оптические материалы и материалы остекления» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11–14].

Материалы и методы

Объектами исследования являлись оргстекла частично сшитой структуры: полиметилметакрилатные СО-120С и АО-120С, а также теплостойкие сополимерные марок ВОС-1, ВОС-2 и ВОС-2АО – в неориентированном и ориентированном состояниях, в сравнении с серийными полиметилметакрилатными оргстеклами СО-120А и АО-120.

Старение органических стекол проводили по СТП 1-595-20-376–2005, ГОСТ 9.708–83 и ГОСТ 9.906–83 на открытых атмосферных стендах. Стойкость к климатическому старению оргстекла оценивали по изменению характеристик: удельной ударной вязкости по ГОСТ 4647–80, «серебростойкости» по ПИ 1.2А515–98, температуре размягчения по ГОСТ 15088–2014, коэффициенту светопропускания по ГОСТ Р 8.829–2013, коэффициенту желтизны, который определяли по формуле (ГУ2216-474-000208947–2006, изм. №2)

$$K_{ж} = \frac{\tau_{680} - \tau_{420}}{\tau_{560}} \cdot 100\%,$$

где τ_{420} , τ_{560} , τ_{680} – коэффициенты пропускания при длинах волн 420, 560 и 680 нм.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования свойств полиметилметакрилатных оргстекла линейной, частично сшитой структуры и сополимерных оргстекла после старения в условиях с умеренным теплым климатом приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США представлены в табл. 1–5.

Таблица 1

Сохраняемость свойств органического стекла СО-120А после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Удельная ударная вязкость* $a_{ц}$, кДж/м ²		«Серебростойкость», мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент, %	
		облученная сторона	необлученная сторона			светопропускания	желтизны
В исходном состоянии	–	19,0–21,9 21,0		Не менее 3	119	92,0	3,1
ГЦКИ	1	20,0–21,6 20,5	20,0–22,3 21,0	Не менее 3	119	91,6	5,9
Аризона (США)	1	17,5–18,6 18,0	20,2–22,2 21,0	Не менее 3	119	91,2	6,0
	3	19,9–24,3 21,9	20,9–26,1 23,3	Не менее 3	119	90,1	9,7
Флорида (США)	1	19,4–20,3 19,9	20,5–20,9 20,8	Не менее 3	119	90,7	7,0
	3	20,5–21,1 20,8	19,8–21,5 20,5	Не менее 3	119	89,4	10,8
Морская станция на Кубе	1	19,0	20,5	Не менее 3	119	90,6	–
г. Батуми	1	18,0	18,0	Не менее 3	119	90,4	–

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Таблица 2

Сохраняемость свойств органического стекла АО-120 после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Удельная ударная вязкость* $a_{ц}$, кДж/м ²		«Серебро-стойкость», мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент, %	
		облученная сторона	необлученная сторона			светопропускания	желтизны
В исходном состоянии	–	39,5–44,5 42,5		Не менее 3	118	90,5	2,2
ГЦКИ	1	38,7–49,3 44,2	39,0–44,6 44,8	Не менее 3	118	90,5	2,1
Аризона (США)	1	42,8–49,3 47,1	42,8–49,3 47,1	Не менее 3	118	91,3	2,0
	3	31,7–40,2 37,3	30,3–41,5 38,3	Не менее 3	118	90,4	3,5
Флорида (США)	1	33,8–34,0 33,9	33,8–34,0 33,9	Не менее 3	118	91,0	2,0
	3	31,7–41,9 38,7	35,9–42,4 40,2	Не менее 3	118	85,9	6,9
Морская станция на Кубе	1	42,5	42,5	Не менее 3	118	91,2	–
г. Батуми	1	41,0	40,0	Не менее 3	118	91,0	–

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Таблица 3

Сохраняемость свойств органического стекла АО-120С после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Удельная ударная вязкость* $a_{ц}$, кДж/м ²		«Серебро-стойкость», мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент, %	
		облученная сторона	необлученная сторона			светопропускания	желтизны
В исходном состоянии	–	26,3–42,1 38,7		Не менее 20	122	90,0	2,1
ГЦКИ	1	43,6–45,0 44,0	43,0–45,6 44,0	Не менее 20	122	89,8	2,2
Аризона (США)	1	39,9–49,4 43,8	39,7–43,7 41,2	Не менее 20	122	90,4	2,0
	3	42,6–53,4 47,6	49,5–53,4 51,6	Не менее 20	122	89,9	3,3
Флорида (США)	1	42,8–45,9 44,8	35,9–45,8 41,8	Не менее 20	122	90,4	2,0
	3	30,7–40,4 35,5	32,7–37,3 36,3	Не менее 20	121	88,8	5,8

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Таблица 4

Сохраняемость свойств органического стекла ВОС-1 после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Удельная ударная вязкость* $a_{ц}$, кДж/м ²		«Серебро-стойкость», мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент, %	
		облученная сторона	после термообработки при 160°С, 1 ч			светопропускания	желтизны
В исходном состоянии	–	22,5–26,0 25,0		Не менее 20	130	91,0	4,5
ГЦКИ	1	14,1–16,1 15,3	23,3–24,3 23,5	Не менее 20	127	88,9	9,0
Аризона (США)	1	5,0–6,5 5,6	17,3–20,0 18,8	Не менее 20	125	87,3	8,9
	3	4,0–5,5 4,7	15,3–18,0 16,0	Не менее 20	123	86,3	10,0
Флорида (США)	1	5,0–6,0 5,4	17,0–19,9 18,0	Не менее 20	122	86,9	9,0
	3	3,0–6,0 4,0	13,6–17,0 14,8	Не менее 20	120	86,0	20,0

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Сохраняемость свойств органического стекла ВОС-2АО после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Удельная ударная вязкость* $a_{из}$, кДж/м ²		«Серебростойкость», мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент, %	
		облученная сторона	после снятия поверхностного слоя			светопропускания	желтизны
В исходном состоянии	–	<u>23,0–26,7</u> 25,0		Не менее 20	147	90,4	7,8
ГЦКИ	1	<u>3,13–6,20</u> 5,1	<u>28,1–34,8</u> 32,0	Не менее 20	142,5	86,0	19,8
	3	–	–	Не менее 20	–	–	–
Аризона (США)	1	<u>3,0–3,4</u> 3,3	<u>37,0–39,0</u> 38,5	2 с	142	87,1	25,0
	3	<u>3,0–5,3</u> 3,8	<u>26,8–39,0</u> 35,1	Трещины «серебра» после экспозиции	141 (после снятия поверхностного слоя)	86,1	30,0
Флорида (США)	1	<u>2,5–2,7</u> 2,6	<u>37,0–39,0</u> 38,5	То же	141 (после снятия поверхностного слоя)	86,7	26,0
	3	<u>3,1–3,9</u> 3,6	<u>27,8–42,9</u> 34,1	–«–	140 (после снятия поверхностного слоя)	86,0	35,0

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Анализ полученных данных по естественному атмосферному старению полиметилметакрилатных оргстекел линейной структуры СО-120А и АО-120, частично шитой структуры АО-120С показал, что свойства исследованных оргстекел сохраняются практически на исходном уровне независимо от климатической зоны старения материала.

Установлено, что климатическое старение сополимерных оргстекел ВОС-1 и ВОС-2АО проходит одинаково. Ударная вязкость оргстекел снижается с 25 до 5 кДж/м². После термообработки выше температуры размягчения оргстекла ВОС-1 при температуре 160°С показатель ударной вязкости восстанавливается до значения 15–18,5 кДж/м², следовательно, степень необратимых деструктивных процессов в оргстеклах после атмосферного старения не критична, потеря прочности зависит только от фотохимической деструкции поверхности оргстекла под действием солнечной радиации. После удаления деструктивного поверхностного слоя с оргстекла ВОС-2АО механические свойства практически полностью восстанавливаются до исходных значений. Аналогичное снижение значений происходит для показателей «серебростойкости» и температуры размягчения. Коэффициент светопропускания изменяется в пределах 5%. Коэффициент желтизны увеличивается в 4 раза. После снятия состаренного поверхностного слоя оптические характеристики оргстекел восстанавливаются до исходных значений.

Проведенные исследования показали, что атмосферостойкость органических стекел зависит от их химической природы, закономерности влияния условий климатических станций практически не прослеживается. Полиметилметакрилатные стекла как линейной, так и шитой структуры при климатическом старении во всех исследованных зонах сохраняют свои свойства практически на исходном уровне. У сополимерных оргстекел независимо от климатической зоны старения происходит фотохимическая деструкция поверхностного слоя, удаление этого поверхностного слоя восстанавливает механические свойства до исходных значений. Физико-химические процессы, протекающие в материале при старении, вызывают необратимые изменения в облучаемой

поверхности и практически отсутствуют в необлучаемой поверхности и объеме образцов. Под воздействием внешней среды образуется тонкий деструктивный поверхностный слой, являющийся главной причиной ухудшения комплекса прочностных показателей вследствие изменения характера разрушения от вязкого к хрупкому. Удаление дефектного слоя восстанавливает свойства стекла практически до исходного уровня.

Заключения

На основании анализа полученных данных по естественному атмосферному старению в условиях умеренного теплого климата приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США полиметилметакрилатных оргстекел линейной структуры марок СО-120 и АО-120, частично сшитой структуры марки СО-120С и теплостойких сополимерных оргстекел частично сшитой структуры марок ВОС-1 и ВОС-2 можно сделать следующие выводы:

– полиметилметакрилатные оргстекла линейной структуры СО-120 и АО-120 и частично сшитой структуры АО-120С имеют более высокую атмосферостойкость по сравнению с атмосферостойкостью сополимерных оргстекел ВОС-1 и ВОС-2АО. Полиметилметакрилатные оргстекла СО-120, АО-120 и СО-120С в ориентированном и неориентированном состояниях обладают высокой атмосферостойкостью при старении в условиях ГЦКИ, штатов США Аризона и Флорида, а серийные оргстекла СО-120 и АО-120 – также при ранее проведенном старении в г. Батуми и Республике Куба. Высокая атмосферостойкость оргстекел обеспечивает эксплуатационную живучесть деталей остекления самолетов на основе оргстекел СО-120А и АО-120 в течение 5–10 лет и более;

– ориентированное оргстекло АО-120 имеет преимущество по атмосферостойкости в сравнении с неориентированными оргстеклами, что подтверждается также ранее проведенными испытаниями ориентированных оргстекел в естественных и искусственных условиях, а также эксплуатационной живучестью деталей остекления на их основе в течение 10 и более лет при применении на самолетах;

– при атмосферном старении сополимерных оргстекел ВОС-1 и ВОС-2АО происходит снижение ударной прочности и повышение коэффициента желтизны только с облученной стороны. Высокотемпературный отжиг и удаление поверхностного слоя приводят к повышению данных характеристик, так как потеря прочности и пожелтение зависят только от фотохимической деструкции поверхностного слоя оргстекла под действием солнечной радиации. Аналогичное старение сополимерных оргстекел происходит в условиях ГЦКИ, штатов США Аризона и Флорида;

– характер снижения физико-механических и оптических свойств теплостойких сополимерных оргстекел ВОС-1 и ВОС-2 аналогичен поведению ранее разработанных теплостойких оргстекел (2-55, Т2-55, Э-2) [15]. При эксплуатации деталей остекления на основе оргстекел ВОС-1 и ВОС-2 предусмотрены их зачехление и профилактические работы по ремонту в межполетный период;

– при применении теплостойких сополимерных оргстекел ВОС-1 и ВОС-2 необходимо учитывать склонность их к пожелтению, фотодеструкции поверхностного слоя и устанавливать ресурс в соответствии с условиями применения конкретного изделия, предусматривающими зачехление деталей остекления в межполетный период для исключения воздействия солнечной радиации;

– оргстекло ВОС-2 в ориентированном состоянии (ВОС-2АО) внедрено и эксплуатируется в фарах подсвета крыла на изделии Ил-96-300 в течение 3 лет без замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сентюрин Е.Г., Куклина Л.С., Тригуб Т.С., Пашкова Т.В. Влияние атмосферостойкости на эксплуатационную надежность оргстекло // *Авиационная промышленность*. 1984. №5. С. 56–58.
2. Гудимов М.М., Сентюрин Е.Г., Тригуб Т.С. Серебростойкость остекления самолетов из органического стекла в процессе его производства и эксплуатации // *Авиационная промышленность*. 1995. №9–10. С. 55–60.
3. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. М.: ЦИПКК АП, 1997. 260 с.
4. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981. 215 с.
5. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолетного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами (к 75-летию лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 81–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.
6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
7. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Богатов В.А. Акрилатные высокотемпературные органические стекла. Опыт применения. Перспективы // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. №8. С. 22–24.
8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
9. Луценко А.Н., Одинцев И.Н., Гриневиц А.В., Северов П.Б., Плугатарь Т.П. Исследование процесса деформации материала оптико-корреляционными методами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S4. С. 70–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-70-86.
10. Яковлев Н.О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S4. С. 50–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-50-54.
11. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
12. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
13. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
14. 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.
15. Акользин С.В., Фролков А.И. Восстановление работоспособности теплостойкого авиационного остекления при ремонте и в эксплуатации // *Авиационная промышленность*. 2014. №1. С. 41–44.