

УДК 539.24

В.О. Старцев¹, В.И. Плотников², Ю.В. Антипов²

ОБРАТИМЫЕ ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВЛАГИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПКМ ПРИ КЛИМАТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118

Исследованы механические свойства стеклопластика и углепластика при натурном экспонировании в умеренно теплом климате. Выявлено, что механические свойства подвержены сезонным изменениям, связанным с различным уровнем влагосодержания исследуемого материала. Различие значений пределов прочности при сжатии и изгибе углепластика ВКУ-49 в зимние и летние месяцы достигает 10%. Показано, что для определения обратимых эффектов влияния влаги при климатических воздействиях необходимо измерять механические показатели ПКМ в трех состояниях – без дополнительного кондиционирования, после сушки и увлажнения до стабилизации массы.

Ключевые слова: механические свойства, стеклопластик, углепластик, климатическое воздействие, обратимое воздействие влаги.

V.O. Startsev¹, V.I. Plotnikov², Yu.V. Antipov²

REVERSIBLE INFLUENCE OF MOISTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF PCM AFTER WEATHERING

Mechanical properties of glass and carbon reinforced plastics were investigated after natural weathering in mild warm climate. The seasonal changes in mechanical properties of PCMs were found to be in agreement with moisture content in the samples. The difference in compressive and bending strength of VKU-49 carbon fiber reinforced plastic, measured in winter and summer month reached 10%. It was shown that for evaluation of reversible influence of moisture during the natural weathering measurements of the mechanical properties of PCM should be measured in three states: without conditioning, after drying and after moisture absorption till the steady state.

Keywords: mechanical properties, glass fiber reinforced plastic, carbon fiber reinforced plastic, natural weathering, reversible influence of moisture.

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

²Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» [Joint Stock Company «Research Institute for Special Machinery»]; e-mail: tsniism@tsniism.ru

Введение

Одной из причин изменения механических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) под воздействием открытых климатических условий является влага, проникающая в объем образцов [1–4]. Влагосодержание образцов возрастает при повышении относительной влажности воздуха и количества атмосферных осадков [3]. Например, специалистами NASA [5] изучены механические свойства 1700 образцов органопластиков и углеорганопластиков, использованных в конструктивных элементах вертолета Bell Model 206L, в течение 10 лет экспонирования в пяти климатических

зонах США. Установлено, что прочность при сжатии снизилась на 11–20%, прочность при сдвиге уменьшилась на 8–17%, а при растяжении – всего на 3–7%. В процессе экспонирования в различных климатических зонах образцы ПКМ удерживали 2–3% влаги.

Количество влаги (W), накапливающейся в образцах ПКМ в открытых климатических условиях, зависит от температуры и относительной влажности воздуха, частоты и объема атмосферных осадков. Величина W изменяется в разные месяцы года. Для учета сезонной неэквивалентности климата в работе [6] предложена модель влагосодержания в виде:

$$W(t) = W_{\infty} + 8(W_0 - W_{\infty}) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-n_k^2 d_t}}{n_k^2} + a\Delta T, \quad (1)$$

где $n_k = \pi(2k+1)$; W_{∞} – предельное влагосодержание; W_0 – начальная убыль массы; $d_t = Dt/l^2$ – влажностной аналог числа Фурье (D – коэффициент диффузии, мм²/сут; t – продолжительность увлажнения, сут; l – длина диффузионного пути); ΔT – разность между текущей и среднегодовой температурой; a – коэффициент, зависящий от типа и состава ПКМ.

Сорбируемая композитами влага активирует структурную релаксацию полимерных матриц ПКМ [7], инициирует необратимые реакции гидролиза и доотверждения [2, 8–11], вызывает обратимое пластифицирующее воздействие на полимеры [3, 12]. Такие действия влаги в эпоксидных матрицах ПКМ являются причинами существенных изменений физико-механических показателей материала. Очевидно, что для оценки влияния климатического старения необходима информация о соотношении обратимых и необратимых изменений свойств ПКМ при экспонировании в натуральных климатических условиях. Эта информация дает возможность более точно характеризовать комплекс их деформационно-прочностных свойств.

Целью данной работы является обоснование значимости учета влагосодержания при контроле прочностных свойств ПКМ, экспонируемых в открытых климатических условиях, для оценки пластифицирующего воздействия влаги и степени обратимых и необратимых изменений механических свойств ПКМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Стеклопластик на основе ткани TP-0,56 (ТУ6-48-43–90) и связующего ЭСФ-2ТА (ТУВЗ-765–2008) экспонировался в течение 33 мес в условиях умеренно теплого климата Геленджикского центра климатических испытаний (ГЦКИ) ВИАМ в ангаре и под навесом, чтобы исключить воздействие атмосферных осадков и прямой солнечной радиации. Выдержка плит из стеклопластика под навесом соответствовала требованиям ГОСТ 9.906–83. Факторами климатического воздействия под навесом являлись среднегодовая температура 14,8°С и относительная влажность воздуха 73%, рассеянная солнечная радиация и ветровые нагрузки [14].

Для проверки обратимого воздействия влаги измерены предел прочности ($\sigma_{в.и}$) и модуль упругости ($E_{и}$) при изгибе (ГОСТ 4648–2014) в исходных образцах стеклопластика и после экспонирования в трех состояниях: без кондиционирования (в момент съема с испытательной площадки), после сушки при 60°С в течение 27 сут, после увлажнения при 60°С и относительной влажности 98±2% в течение 27 сут.

В качестве другого объекта климатических испытаний выбран углепластик ВКУ-49 на основе связующего ВСЭ-37 и углеродной ткани артикула Ст 12050, изготовленной в виде полотна марки 1000 12К 400 из углеродной нити Toray T700GC-12К-51CP

по основе и утку, со схемой укладки [0°]. Пластины углепластика толщиной 1 мм экспонировали на открытом стенде в период с 1 августа 2016 г. по 31 июля 2017 г.

В исходном состоянии и после каждого месяца экспонирования из пластин углепластика ВКУ-49 вырезали образцы размером 130×10 мм в направлении укладки [0°] для измерения предела прочности при сжатии – $\sigma_{в.сж}$ (ГОСТ 4651–2014) и образцы размером 100×10 мм для измерения предела прочности при изгибе – $\sigma_{в.и}$ (ГОСТ 4648–2014).

Для оценки обратимого воздействия влаги перед проведением механических испытаний одну группу образцов, вырезанных из каждой отдельной плиты, сушили в течение 28–35 сут при температуре 60°С до стабилизации массы, а другую часть увлажняли до стабилизации массы при относительной влажности 98±2% и температуре 60°С.

Результаты и обсуждение

В исходных и экспонированных образцах стеклопластика содержалось соответственно 0,24 и 0,29% влаги (рис. 1). Закономерности изменения показателя механических свойств ПКМ при климатических испытаниях показаны на рис. 2. Результаты измерений предела прочности и модуля упругости при изгибе стеклопластика представлены в табл. 1. Результаты испытаний углепластика ВКУ-49 (изменение температуры стеклования, влаго-содержание, пределы прочности при сжатии и изгибе) представлены на рис. 3–6.

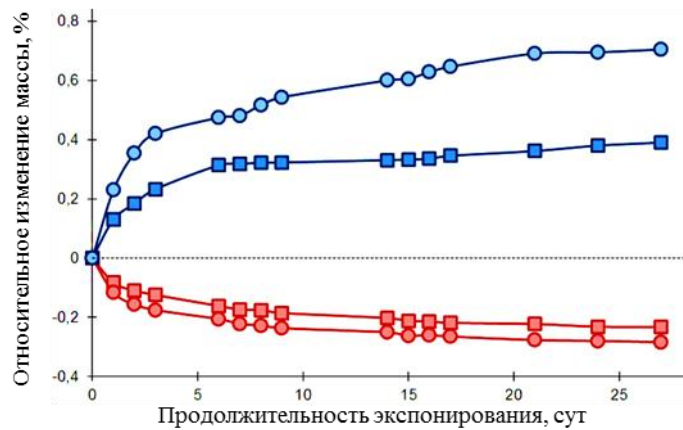


Рис. 1. Кривые относительного изменения массы образцов стеклопластика (ЭСФ-2ТА+ТР-0,56) при увлажнении (—) и сушке (—) в исходном состоянии (■, ■) и после 33 мес экспонирования (●, ●)

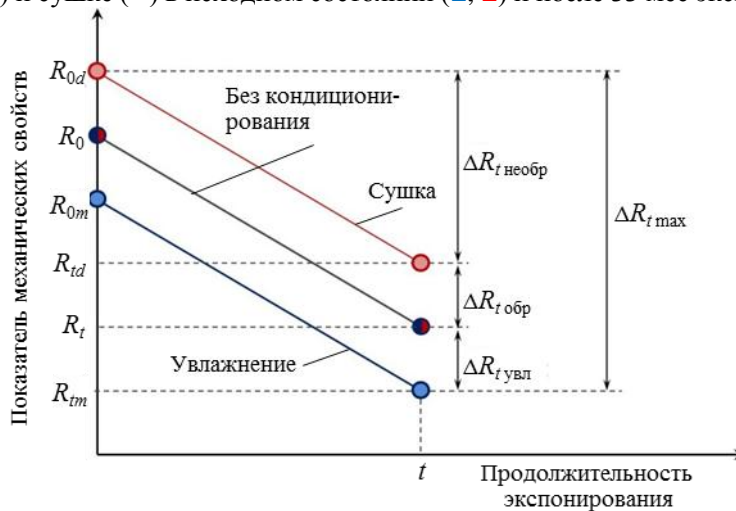


Рис. 2. Схема изменения обобщенного показателя механических свойств (R), измеренного в трех состояниях при климатических воздействиях

Таблица 1

**Механические характеристики стеклопластика на основе ткани TP-0,56
и связующего ЭСФ-2ТА в трех состояниях**

| Состояние образцов при проведении испытаний | | Изменение массы образцов, % | Предел прочности при изгибе, МПа | Модуль упругости при изгибе, ГПа |
|---|-----------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| В исходном состоянии | Без кондиционирования | 0 | 445 | 21,6 |
| | Сушка | -0,24 | 457 (+2,7%) | 22,8 (+5,6%) |
| | Увлажнение | +0,42 | 290 (-35%) | 18,8 (-13%) |
| После экспонирования | Без кондиционирования | 0 | 246 | 16,5 |
| | Сушка | -0,29 | 391 (+59%) | 20,0 (+21%) |
| | Увлажнение | +0,97 | 231 (-6%) | 16,5 (0) |

После климатического воздействия в течение 33 мес показатели $\sigma_{в.и}$ и $E_{и}$ уменьшились соответственно на 45 и 24%. Рассмотрим более подробно составляющие такого значительного эффекта. Предел прочности при изгибе для исходных образцов после высушивания возрос с 445 до 457 МПа (на 2,7%) и с 246 до 391 МПа (на 59%). В исходных и экспонированных образцах содержалось практически одинаковое количество влаги (рис. 1). При этом обратимое пластифицирующее воздействие влаги в исходном состоянии стеклопластика составило <3%, но возросло почти до 60% в экспонированных образцах. Подобные эффекты для стеклопластиков наблюдались в работах [8, 10].

По данным табл. 1 после климатического воздействия в течение 33 мес из-за необратимых изменений предел прочности при изгибе стеклопластика уменьшится с 457 до 391 МПа (на 14%), а модуль упругости с 22,8 до 20,0 ГПа (на 12%), что является типичным эффектом для многих стеклопластиков [3, 8, 10].

Полученные результаты подчиняются общей закономерности, рассмотренной на рис. 2, на котором схематически показано, что обобщенный механический показатель R – пределы прочности и модули упругости при растяжении ($\sigma_{в}$, E), сжатии ($\sigma_{в.сж}$, $E_{сж}$) и изгибе ($\sigma_{в.и}$, $E_{и}$) – в исходном состоянии задается тремя значениями: R_0 – для некондиционированных образцов, R_{0d} – для высушенных образцов и R_{0m} – для увлажненных образцов. Для сушки и увлажнения выбирается температура 60°C, которая характерна для максимальной температуры поверхности ПКМ при экспонировании в тропическом климате [3].

При такой температуре можно пренебречь эффектами физического старения [15] и полностью высушить или максимально насытить влагой образцы ПКМ. Разность

$$\Delta R_{0d} = R_{0d} - R_0 \quad (2)$$

характеризует степень обратимого воздействия влаги для некондиционированных образцов ПКМ, а разность

$$\Delta R_{0dm} = R_{0d} - R_{0m} \quad (3)$$

является показателем обратимого пластифицирующего воздействия влаги при максимальном влагонасыщении.

Аналогичными показателями (R_t – для некондиционированных образцов, R_{td} – для высушенных образцов и R_{tm} – для увлажненных образцов) определяются механические характеристики ПКМ после экспонирования образцов в натуральных климатических условиях в течение времени t . Разность

$$\Delta R_{0td} = R_{td} - R_t \quad (4)$$

характеризует степень обратимого воздействия влаги для некондиционированных образцов ПКМ, а разность

$$\Delta R_{tdm} = R_{td} - R_{tm} \quad (5)$$

является показателем обратимого пластифицирующего воздействия влаги при максимальном влагонасыщении экспонированных образцов.

Для учета обратимых и необратимых изменений физико-механических показателей ПКМ после климатического воздействия методически правильно определять показатели R_{td} и R_{tm} . Этим определяется интервал возможных значений, которые может иметь ПКМ в зависимости от количества влаги, накопленной материалом за время испытаний t . Эффект необратимого климатического воздействия на стеклопластик на основе ткани TP-0,56 и связующего ЭСФ-2ТА после 33 мес экспонирования должен определяться не по изменению $\sigma_0-\sigma_t=45\%$, а по величине $\sigma_{0d}-\sigma_{td}=14\%$ (табл. 1), что типично для 3 лет старения стеклопластиков в натуральных климатических условиях [3, 4, 10].

Используя схему измерений механических показателей ПКМ (рис. 2), рассмотрим, как изменяются показатели (2)–(5) для углепластика ВКУ-49 за 12 мес экспонирования в открытых климатических условиях. Сначала оценим степень пластифицирующего воздействия влаги на эпоксидную матрицу этого углепластика.

Для этого вырезали дополнительные образцы в количестве 30 шт. размером $40 \times 8 \times 0,8$ мм из поверхностного слоя остатков исходной пластины и выдерживали в закрытом эксикаторе над поверхностью воды при температуре 60°C . Ежедневно образцы вынимали из эксикатора и контролировали прирост их массы. Методом консольного изгиба измеряли динамический модуль упругости E' и динамический модуль потерь E'' в интервале температур от 25 до 200°C со скоростью нагрева $1,0^\circ\text{C}/\text{мин}$. Использовали одноконсольную схему крепления, при которой один конец образца жестко фиксирован в захвате, а второй – зажат в подвижной консоли. Измерения проводили с частотой вынужденных колебаний 1 Гц – аналогично проведенным испытаниям в работе [14]. Для определения температуры стеклования T_g использовали подход, при котором определяли значения этого показателя из зависимостей температурной производной динамического модуля упругости dE'/dT и динамического модуля потерь $E''(T)$, аппроксимированных функцией распределения Гаусса. Значения T_g , определенные по максимуму зависимости $E''(T)$ и по минимуму dE'/dT , совпадают с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$.

Влагонасыщение образцов таких малых геометрических размеров завершалось за 30 сут выдержки и составило $0,96\%$.

На рис. 3 представлена зависимость температуры стеклования от количества сорбированной влаги этой серии образцов. При поглощении $0,96\%$ воды температура стеклования уменьшается на $34 \pm 1^\circ\text{C}$, что является доказательством пластифицирующего воздействия влаги на эпоксидную матрицу углепластика ВКУ-49.

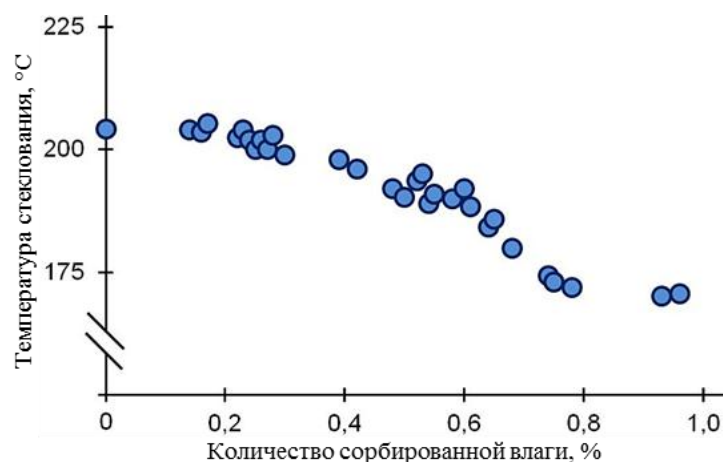


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования эпоксидной матрицы углепластика ВКУ-49 от количества сорбированной влаги по результатам измерений динамического модуля потерь при консольном изгибе

В исходном состоянии в образцах из углепластика ВКУ-49 содержалось 0,25% влаги (рис. 4). При переходе с летних месяцев экспонирования к зимним месяцам влагосодержание образцов возрастало до 0,65%. В весенние и летние месяцы этот показатель вновь снижался до 0,3–0,4%. Результаты испытаний на увлажнение зависели от количества влаги, накопленной при открытом климатическом экспонировании: выявлен больший прирост массы для образцов, экспонированных в летние месяцы, и меньший прирост для образцов, снятых с климатических испытаний в зимние месяцы.

Общий баланс изменения массы образцов за 12 мес экспонирования остался практически неизменным и составил 0,9–1,2% (рис. 4), что совпадает с результатом, показанным на рис. 3.

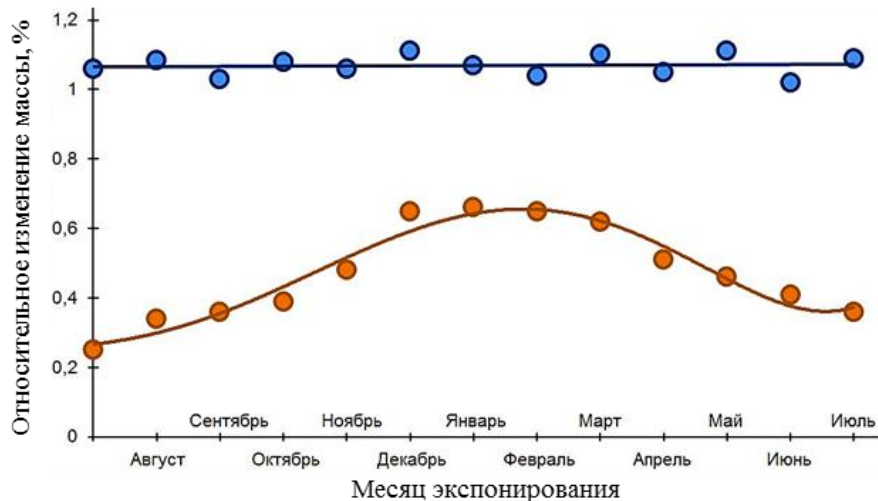


Рис. 4. Относительное изменение массы пластин углепластика ВКУ-49 при натурном экспонировании в умеренно теплом климате без увлажнения (●) и с увлажнением (●)

Наблюдается обратная корреляция между среднемесячной температурой воздуха и количеством влаги, сорбированной образцами углепластика (рис. 5), что в дальнейшем будет использовано для построения модели влагосодержания (W) от стандартных метеопараметров.

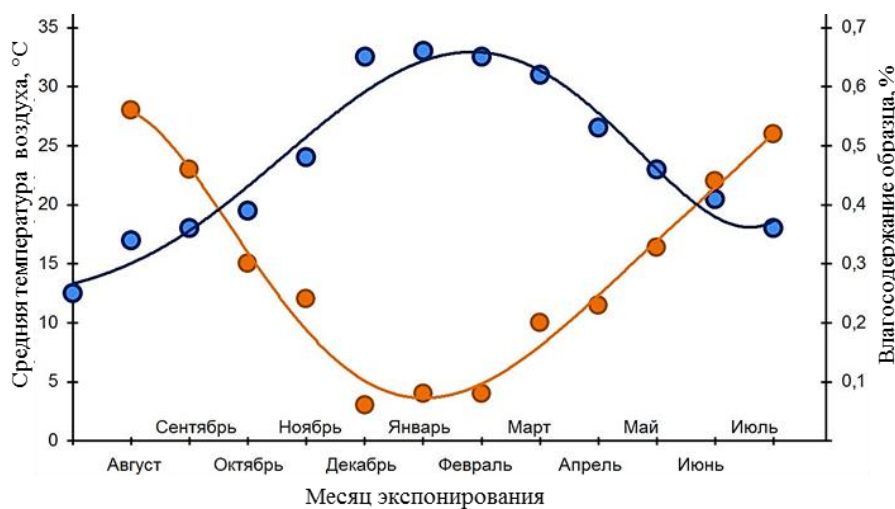


Рис. 5. Обратная корреляция между среднемесячной температурой воздуха (●) и количеством влаги (●), сорбированной углепластиком ВКУ-49 при натурном экспонировании

Результаты сравнительных измерений пределов прочности при сжатии и изгибе углепластика при климатическом воздействии представлены на рис. 6. При натурном экспонировании в течение 12 мес углепластик демонстрирует исключительно высокую климатическую стойкость – величина $\Delta R_{t \text{ необр}}=0$, т. е. механическая характеристика после экспонирования и сушки образца сохраняет исходное значение.

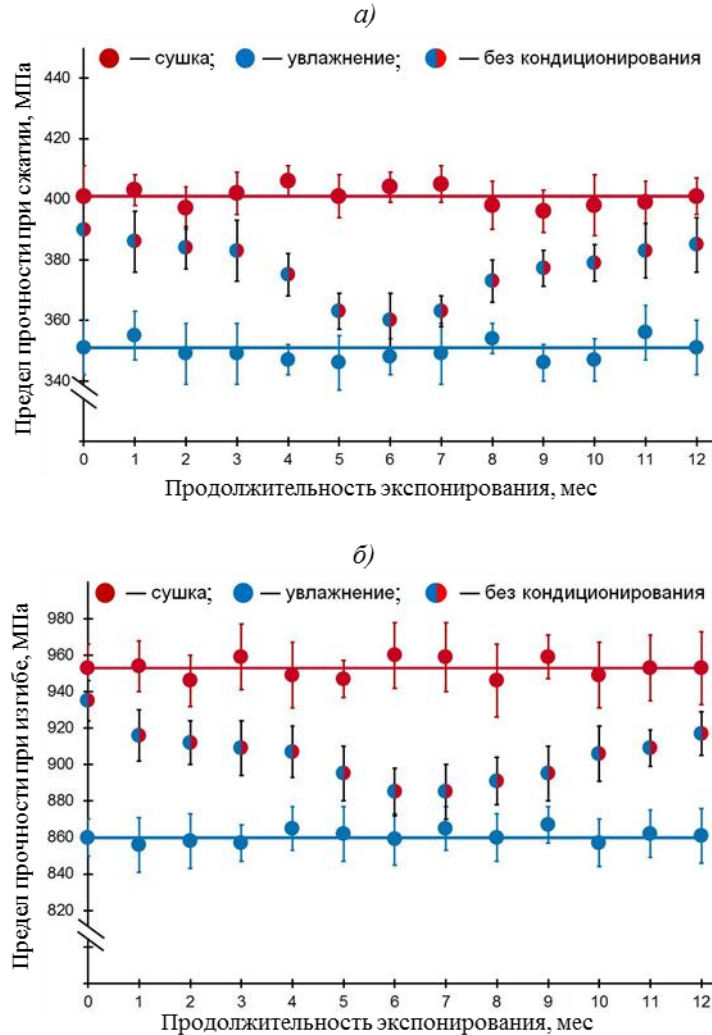


Рис. 6. Изменение предела прочности при сжатии (а) и изгибе (б) углепластика ВКУ-49 при натурном экспонировании в умеренно теплом климате

Углепластик ВКУ-49 также весьма устойчив к воздействию влаги: максимальное увлажнение образцов в исходном состоянии уменьшает предел прочности при сжатии с 401 до 352 МПа (на 12,5%), а предел прочности при изгибе – с 953 до 860 МПа (на 9,8%). При этом наблюдаются сезонные изменения значений пределов прочности при сжатии и изгибе – в летние месяцы их значения близки к значениям в высушенном состоянии (390 и 935 МПа), а в зимние – к минимальным: 360 и 885 МПа соответственно.

Эти результаты подтверждают выводы, полученные ранее в работе [14]. В ней исследовали влияние натурального климатического воздействия умеренно теплого климата на деформационно-прочностные показатели отвержденных эпоксидных полимеров на основе широко распространенной эпоксидной смолы марки ЭД-20 на основе 2,2-ди-(4-гидроксифенил)пропана и циклоалифатического аминного отвердителя

Этал-45М, в том числе с добавлением алифатического разбавителя Этал-1. Показано, что предел прочности при растяжении высушенных и предельно увлажненных образцов монотонно уменьшается в зависимости от продолжительности экспонирования (табл. 2). Для образцов, у которых испытания при растяжении выполнены без дополнительного кондиционирования, разброс значений предела прочности при растяжении от линии тренда на графике зависимости от продолжительности экспозиции вызван разным количеством сорбированной влаги в момент испытаний. Для всех изученных эпоксидных полимеров выявляется уменьшение предела прочности при растяжении при увеличении продолжительности экспонирования в открытых климатических условиях.

Таблица 2

Влияние продолжительности натурального экспонирования в умеренно теплом климате на предел прочности при растяжении эпоксидных полимеров – по данным работы [14]

| Срок экспонирования, мес | Предел прочности при растяжении, МПа (сушка/без кондиционирования/увлажнение), для композиции | | |
|--------------------------|--|----------------------------|----------------------------|
| | ЭД-20+Этал-45М | (ЭД-20+10%Этал-1)+Этал-45М | (ЭД-20+25%Этал-1)+Этал-45М |
| 0 | 54/51/47 | 56/52/39 | 55/50/40 |
| 3 | 50/42/40 | 55/41/34 | 46/34/27 |
| 6 | 42/40/34 | 50/42/30 | 43/39/25 |
| 9 | 31/28/27 | 32/24/23 | 43/29/24 |
| 12 | 29/24/23 | 25/22/20 | 40/32/24 |

Таким образом, углепластик ВКУ-49, обладая высокой климатической стойкостью и незначительным влиянием влаги на механические свойства, тем не менее подтверждает закономерность, показанную на рис. 2, которая позволяет отделить обратимое воздействие влаги от необратимых изменений механических свойств при проведении натуральных климатических испытаний, в том числе в экстремальных климатических условиях [16].

Заключения

При оценке климатического воздействия на механические свойства ПКМ необходимо в обязательном порядке контролировать влагосодержание и измерять требуемые механические показатели после полного высушивания и предельного увлажнения при 60°C. Благодаря таким действиям можно отделить эффекты необратимых изменений от обратимых эффектов пластификации, зависящих от количества удерживаемой образцами влаги в момент механических измерений. Предлагаемое требование позволит выявить интервал возможных значений, которые может принимать показатель R на каждом этапе климатических испытаний, и существенно снизить разбросы и флуктуации на графиках зависимостей механических показателей от продолжительности экспонирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kin Y., Sasaki Y. What is Environmental Testing // ESPEC Technol. Mag. 1996. No. 1. P. 1–15.
2. Старцев О.В., Машинская Г.П., Ярцев В.А. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита. 2. Эффекты старения во влажном субтропическом климате // Механика композитных материалов. 1984. №4. С. 593–597.
3. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors // Russian metallurgy (Metally). 2012. No. 4. P. 323–329.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

5. Baker D.J. Ten-year ground exposure of composite materials used on the Bell model 206L helicopter flight service program // NASA Technical Paper 3468. ARL Technival Report 480. Hampton. Virginia, 1994. P. 54.
6. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
7. Старцев О.В., Перепечко И.И., Старцева Л.Т., Машинская Г.П. Структурные изменения в пластифицированном сетчатом аморфном полимере // *Высокомолекулярные соединения*. Сер.: Б. 1983. Т. 25. №6. С. 457–461.
8. 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 натуральных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.04.2018).
9. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.04.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.
10. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic aging // *Doklady Physical Chemistry*. 2014. Vol. 456. No. 1. P. 77–81.
11. Startsev V.O., Panin S.V., Startsev O.V. Sorption and Diffusion of Moisture in Polymer Composite Materials with Drop-Weight Impact Damage // *Mechanics of Composite Materials*. 2016. Vol. 51. No. 6. P. 761–770.
12. Vapirov Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KМУ-1u during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 190–194.
13. 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.
14. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A. et al. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // *Polymer Testing*. 2018. Vol. 65. P. 281–296.
15. Harvey J.A. Chemical and physical aging of plastics // *Handbook of environmental degradation of materials*. Oxford: Elseiver, 2005. P. 153–163.
16. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Павлов М.Р., Столянков Ю.В. Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-86-94.