

УДК 678:620.193.21

А.В. Славин<sup>1</sup>, О.В. Старцев<sup>1</sup>**СВОЙСТВА АВИАЦИОННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ И УГЛЕПЛАСТИКОВ НА РАННЕЙ СТАДИИ КЛИМАТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82

*Методами профилометрии, диффузионного анализа, динамического механического анализа исследованы новые углепластики ВКУ-27л, ВКУ-39, ВКУ-46 и стеклопластики ВПС-47/7781, ВПС-48/7781 на основе расплавных связующих ВСТ-1208, ВСЭ-1212, ВСП-3М в исходном состоянии и после 12 мес экспонирования в условиях умеренно теплого и умеренно холодного климата. Определено влияние состава изученных материалов на изменение среднего размера неоднородностей на поверхности экспонируемых образцов, влагосодержания, коэффициента диффузии влаги, температуры стеклования матриц. Даны заключения о механизме физико-химических превращений на ранней стадии климатического воздействия.*

**Ключевые слова:** углепластик, стеклопластик, климатическое воздействие, профилометрия, диффузионный анализ, температура стеклования, пластификация.

А. V. Slavin<sup>1</sup>, O. V. Startsev<sup>1</sup>**PROPERTIES OF AIRCRAFT GLASS- AND CARBONFIBERS REINFORCED PLASTICS AT THE EARLY STAGE OF NATURAL WEATHERING**

*Novel carbon fiber reinforced plastics VKU-27l, VKU-39, VKU-46 and glass reinforced plastics VPS-47/7781, VPS-48/7781, based on VST-1208, VSE-1212, VSR-3M resins in initial state and after 12 month of weathering in warm and mild cold climate were investigated by means of profilometry, diffusion analysis and dynamical mechanical analysis. The influence of material composition on mean size of sample surface inhomogeneities, moisture content, diffusion coefficient, glass transition temperature of resins was studied. The physicomaterial transitions were studied at the early stage of natural weathering.*

**Keywords:** carbon reinforced plastic, glass reinforced plastic, natural weathering, profilometry, diffusion analysis, glass transition temperature, plastification.

<sup>1</sup>Федеральное 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**

Общей особенностью полимерных композиционных материалов (ПКМ) авиационного назначения является их способность чрезвычайно медленно изменять показатели механических свойств даже в экстремальных климатических условиях [1–3]. Сопоставление свойств таких стабильных материалов выполняется с помощью методов, чувствительных к ранним стадиям старения, к числу которых относятся 3D-микроскопический анализ рельефа поверхности, сорбция и диффузия влаги, динамический механический анализ и другие.

В полной мере это относится к ПКМ на основе новых перспективных связующих [4–8], разработанных во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.) Свойства этих материалов рассмотрены в работах [9–19], но общая оценка их климатической стойкости еще не получена. В связи с этим представляет интерес получение новой информации и сопоставление

результатов для оценки влияния состава новых ПКМ уже на ранних стадиях климатического старения. С этой целью в данной работе рассмотрены результаты исследований свойств пяти ПКМ (углепластиков и стеклопластиков) после 12 мес экспонирования в открытых климатических условиях Геленджикского центра климатических испытаний (ГЦКИ ВИАМ) и Московского центра климатических испытаний (МЦКИ ВИАМ). 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») [20].

### Материалы и методы

В работе исследованы пять новых ПКМ авиационного назначения, марки и состав которых указаны в табл. 1.

Полициануратное расплавное связующее ВСТ-1208 является полимерной матрицей углепластика ВКУ-27л и стеклопластика ВПС-47/7781. Это связующее получено на основе арилдицианата, модифицированного полиарилсульфоном, содержащим фенолфталеидные карбонильные группы [5, 19] с температурой стеклования 230°C, отверждается при 120–180°C с циклом полимеризации 6 ч [8]. Например, режим формования образцов углепластика ВКУ-27л в автоклаве включал в себя подъем температуры до 150°C в течение 1,5 ч, выдержку 30 мин при 150°C, создание давления 0,6 МПа, подъем температуры до 180°C в течение 1 и 4,5 ч, выдержку при 180°C [19].

Таблица 1

Марки и состав исследованных ПКМ

Марка ПКМ	Наполнитель	Связующее	Литературные источники
ВКУ-27л	Равнопрочная углеродная ткань фирмы Porcher Ind., арт. 14535 (64–68% (по массе))	ВСТ-1208	[5, 14–19]
ВКУ-39	Углеродный равнопрочный наполнитель фирмы Porcher Ind., арт. 3692, на основе нити НТА-40 3К фирмы Toho Tenax (60–68% (по массе))	ВСЭ-1212	[4, 5, 9, 11–13, 15–18]
ВПС-47/7781	Стеклоткань фирмы Porcher Ind., сатиновое плетение, количество нитей на 1 см: 52 (по основе) и 48 (по утку), поверхностная плотность 296 г/м <sup>2</sup> (61–65% (по массе))	ВСТ-1208	[5, 9, 11, 15]
ВПС-48/7781		ВСЭ-1212	[5, 9, 11–13, 15, 18]
ВКУ-46	Жгутковый углеродный наполнитель НТС-45 (65–69% (по массе))	ВСП-3М	[15]

Полимерной матрицей углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 является расплавное связующее ВСЭ-1212, состоящее из модифицированной дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, термопласта и аминного отвердителя [10, 11]. В состав этого связующего входят эпоксидный диановый олигомер на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил)пропана марки ЭД-20, эпоксидный олигомер на основе резорцина УП-637 и новолачной смолы ЭН-6. Эпоксидные олигомеры модифицированы полиизоцианатом, представляющим собой олигомеризованный метилендифенилдиизоцианат. Полиизоцианат состоит из смеси изомеров 2,4'- и 4,4'-метилендифенилдиизоцианата, триизоцианатов и полиизоцианата. В качестве термопластичного модификатора использовался клеевой порошкообразный полиарилсульфон марки ПСФФ-30. Для получения полимерных матриц использован отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон марки Aradur, который позволяет реализовать высокую

теплостойкость и прочность отвержденных матриц [11]. Связующее ВСЭ-1212 с температурой стеклования 187°C отверждается при 160–180°C с циклом полимеризации 6 ч [8]. Отдельно отвержденное связующее ВСЭ-1212 сорбирует до 3,2% влаги за 120 сут выдержки в воздушной среде при 60°C и относительной влажности 85% [10].

Углепластик ВКУ-39 изготовлен с применением ткани Porcher (арт. 3692), которая имеет равнопрочную структуру плетения в направлении основы и утка, поверхностная плотность ткани составляет 200 г/м<sup>2</sup> и обеспечивает толщину монослоя 0,2 мм [4]. В работе [6] рассмотрены свойства ПКМ на основе ткани Porcher (арт. 3692) и растворных эпоксидных связующих ЭНФБ-2м, ВС-2526Л, ЭДТ-69Н(М) и УП-2227Н.

Углепластик ВКУ-46 на основе связующего ВСП-3М [15] предназначен для изготовления изделий всех категорий – от слабонагруженных деталей до особо ответственных конструкций.

Для удобства в последней колонке табл. 1 указаны работы, в которых исследованы свойства рассматриваемых ПКМ.

Пластины ПКМ в соответствии с ГОСТ 9.708–83 экспонировали на открытых атмосферных стендах в условиях умеренно теплого морского климата (г. Геленджик) [21] и умеренно холодного климата (г. Москва) [13]. Основные климатические показатели мест экспонирования, измеренные за 12-месячный период испытаний (январь–декабрь 2017 г.), указаны в табл. 2.

Таблица 2

## Среднегодовые и суммарные показатели климата в местах экспонирования за 2017 год

Климатические показатели	Значения показателя	
	г. Геленджик	г. Москва
Средняя температура, °С	14,5	6,9
Средняя относительная влажность, %	72	72
Суммарное количество осадков, мм	704	576
Продолжительность осадков, ч	372	451
Суммарная солнечная радиация, МДж/м <sup>2</sup>	4920	3970
Годовая доза УФ-компонента солнечной радиации, МДж/м <sup>2</sup>	20,0	13,5

Сравнение показывает, что доза УФ-компонента солнечной радиации в Геленджике в 1,5 раза выше, чем в Москве. С учетом более высокой среднегодовой температуры и температур перегревов поверхности ПКМ в периоды солнечной активности [22], можно ожидать, что условия для фотодеструкции более благоприятны в умеренно теплом климате, чем в умеренно холодном. При одинаковой средней относительной влажности воздуха и сопоставимых уровнях осадков их продолжительность в Москве выше на 21%.

Для количественной оценки старения поверхности ПКМ использован метод профилометрии. Из большого перечня параметров шероховатости, указанных в отечественных и зарубежных стандартах (ГОСТ 25142, ASTM D4417, ISO 4287), выбраны средний размах  $R$  и стандартное отклонение  $\Delta R$  неоднородностей поверхности, которые вычислены при обработке большого массива 3D-микроскопических измерений [21, 23]. С помощью микроскопа Olympus LEXT OLS 3100 были измерены показатели рельефа поверхности в 12 точках пластин ПКМ размерами 100×100 мм на лицевой и оборотной сторонах с разрешением 0,125 мкм в горизонтальной плоскости и 0,01 мкм в вертикальном направлении по методике, изложенной в стандарте организации СТО 1-595-591-472–2015 аналогично работе [21]. Лицевой стороной считалась сторона пластин ПКМ, на которую была нанесена маркировка.

Метод динамического механического анализа (ДМА) дает ценную информацию при исследованиях климатического старения ПКМ [2, 24]. В работе измеряли динамический модуль упругости  $E'$  и динамический модуль потерь  $E''$  методом консольного изгиба на установке DMA-242 фирмы Netzsch аналогично работе [25]. Измерения выполняли в интервале температур 20–270°C на частоте 0,5 Гц при скорости нагрева образцов в измерительной камере 5°C/мин.

Для оценки степени пластифицирующего воздействия влаги динамические механические показатели ПКМ измеряли в соответствии с СТО 1-595-591-513–2016 на образцах без какой-либо тепловой обработки, после сушки при 60°C и дополнительного увлажнения при 60°C и относительной влажности 100%.

Для определения количества влаги, содержащейся в ПКМ в исходном состоянии и после климатического воздействия, использовали наборы образцов в количестве 6 шт., длина и ширина которых варьировалась от 25 до 100 мм. Эти образцы сушили в течение 1 мес в термостате при 60°C до стабилизации массы, определяя тем самым количество десорбированной влаги. Для определения предельного влагосодержания высушенные образцы увлажняли в воздушной среде при температуре 60°C и относительной влажности 100% до стабилизации массы. Изменение массы контролировали с помощью аналитических весов с точностью  $\pm 10^{-4}$  г. Толщину образцов измеряли микрометром с точностью  $\pm 0,002$  мм.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерений показателей рельефа поверхности исследуемых ПКМ приведены в табл. 3. Пример кинетики сорбции и десорбции влаги стеклопластика ВПС-48/7781 показан на рис. 1. Значения характеристик влагопереноса указаны в табл. 4. Примеры температурных зависимостей динамического модуля упругости  $E'$  и динамического модуля потерь  $E''$  приведены на рис. 2–4. Значения температур стеклования полимерных матриц исследованных ПКМ, определенные методом ДМА, представлены в табл. 5.

Таблица 3

Показатели рельефа поверхности исследуемых ПКМ

Марка ПКМ	Состояние*	Средний размах неоднородностей поверхности, мкм**		Скорость роста неоднородностей, мкм/мес**
		Величина $R$	Стандартное отклонение $\Delta R$	
ВКУ-27Л	И	2,1/4,5	0,36/0,75	–
	Г	12,8/6,7	2,8/0,41	0,89/0,18
	М	9,9/4,9	1,9/0,34	0,43/0,03
ВКУ-39	И	4,4/2,0	0,73/0,33	–
	Г	21,4/5,1	3,5/0,60	1,4/0,26
	М	20,7/5,7	3,7/0,61	1,4/0,31
ВКУ-46	И	2,6/2,4	0,43/0,42	–
	Г	9,6/5,0	1,4/0,43	0,58/0,22
	М	9,5/5,9	1,4/0,60	0,58/0,29
ВПС-47/7781	И	2,5/5,2	0,44/0,73	–
	Г	31,4/8,5	3,8/0,52	2,4/0,28
	М	22,2/7,9	3,7/0,38	1,6/0,23
ВПС-48/7781	И	2,6/2,4	0,43/0,40	–
	Г	34,7/11,2	4,8/1,1	2,7/0,73
	М	25,2/5,3	4,2/0,49	1,9/0,24

\* И – исходное состояние, Г – после 12 мес экспонирования в Геленджике, М – после 12 мес экспонирования в Москве.

\*\* В числителе – лицевая сторона, в знаменателе – оборотная сторона.

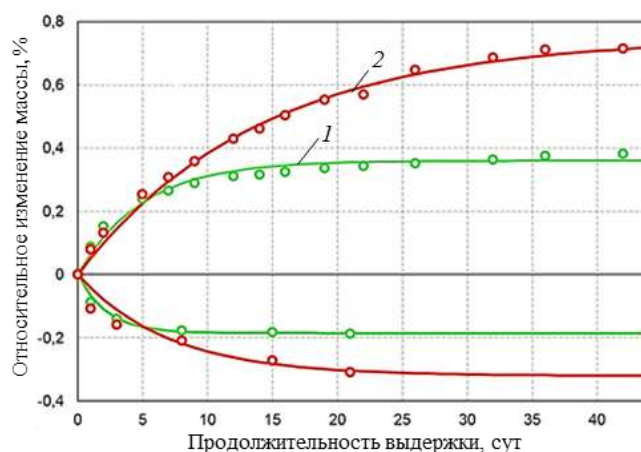


Рис. 1. Кинетика сорбции (верхние кривые) и десорбции (нижние кривые) влаги стеклопластиком ВПС-48/7781 в исходном состоянии (1) и после 12 мес (2) натурального экспонирования в умеренно теплом климате (точки – экспериментальные данные, кривые – модели (2) и (3))

По данным работы [2] для различных классов ПКМ, в том числе для рассматриваемых в данной работе материалов [13, 16, 19], экспонирование образцов в натуральных климатических условиях в начальные 12 мес несущественно изменяет их деформационно-прочностные показатели. Поэтому оценку климатического воздействия на эти материалы проводят чувствительными методами профилометрии, диффузионного анализа и динамического механического анализа [1, 16, 17, 21–27].

Микроскопический 3D-анализ рельефа поверхности, как показано в работах [2, 21], перспективен для количественных сравнительных испытаний климатической стойкости ПКМ на стадиях высокой стабильности их механических показателей. Средние значения размаха  $R$  и стандартных отклонений  $\Delta R$  неоднородности поверхности ПКМ в исходном состоянии и после 12 мес натурной экспозиции в Геленджике и Москве представлены в табл. 3.

Оказалось, что неоднородность поверхности всех изученных ПКМ в исходном состоянии составляет 2–5 мкм. Величина стандартных отклонений не превышает 0,3–0,8 мкм, показывая хорошую воспроизводимость измерений. Размеры неоднородностей на лицевой и оборотной сторонах одинаковы в углепластике ВКУ-46 и стеклопластике ВПС-48/7781.

В работе [21] показано, что средний размах неоднородностей  $R$  на поверхности ПКМ за время  $t$  первых 1–2 лет климатического воздействия линейно возрастает в зависимости от продолжительности натурального экспонирования:

$$R = R_0 + kt, \quad (1)$$

где  $R_0$  – начальное значение;  $k$  – скорость роста среднего размаха неоднородностей.

Сопоставление значений показателя  $k$ , вычисленных по соотношению (1) и данным табл. 3, показывает общую закономерность климатического воздействия: преобладающий эффект деструкции на лицевой поверхности плит ПКМ по сравнению с оборотной стороной, для которых  $k$  выше в 2–14 раз (табл. 3). Подобные результаты были получены для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781, экспонированных в различных климатических зонах [13]. Этот результат доказывает значимую роль УФ-радиации солнечного излучения, вызывающего деструкцию эпоксидных матриц и оголение наполнителя в поверхностном слое [1–3, 13, 23–25]. Если сопоставить разности  $R - R_0$  для стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781, экспонированных в Геленджике и Москве, то их отношение, составляющее 1,4–1,5, коррелирует с соотношением доз УФ-радиации Солнца (1,5 соответственно) за период испытаний (табл. 2).

Наиболее стойким оказалось связующее ВСП-3М в углепластике ВКУ-46. В стеклопластиках эффект деструкции выражен значительно, чем в углепластиках. При этом связующее ВСТ-1208 оказалось более стойким к воздействию УФ-радиации, чем связующее ВСЭ-1212, что доказывается более низкими значениями  $k$  после 12 мес экспонирования углепластиков ВКУ-27л и ВКУ-39 и стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781 в двух климатических зонах (табл. 3).

В исходном состоянии и в процессе климатического экспонирования ПКМ способны сорбировать различное количество влаги, зависящее от состава и структуры материала, продолжительности испытаний, термовлажностных условий внешней среды в момент съема образцов с испытаний [1, 17, 19, 26, 27]. На рис. 1 показан пример кинетических кривых сушки и последующего влагонасыщения исходных и экспонированных в Геленджике образцов стеклопластика ВПС-48/7781.

В исходных образцах этого материала содержалось 0,18% влаги, а после климатического воздействия в объеме образцов удерживалось 0,36%. Аналогичные значения влагосодержания для всех изученных ПКМ представлены в табл. 4. Все ПКМ после 12 мес экспонирования в двух климатических зонах показали высокую стойкость: максимальное влагосодержание в образцах не превысило 0,42%.

Таблица 4

**Влагосодержание и коэффициент диффузии влаги в ПКМ в исходном состоянии и после климатического воздействия**

Марка ПКМ	Состояние*	Влагосодержание, %		Коэффициент диффузии $D \cdot 10^6$ , мм <sup>2</sup> /с
		в исходном состоянии и после экспонирования	предельное	
ВКУ-27л	И	0,15	0,50	1,9
	Г	0,18	0,54	1,7
	М	0,17	0,58	1,3
ВКУ-39	И	0,22	1,02	5,6
	Г	0,38	1,14	4,5
	М	0,39	1,23	3,7
ВПС-47/7781	И	0,20	0,49	1,8
	Г	0,21	0,54	2,6
	М	0,21	0,63	0,87
ВПС-48/7781	И	0,18	0,49	1,8
	Г	0,36	0,91	0,69
	М	0,21	1,22	0,31
ВКУ-46	И	0,18	1,20	0,82
	Г	0,42	1,27	0,73
	М	0,42	1,50	0,44

\* И – исходное состояние, Г – после 12 мес экспонирования в Геленджике, М – после 12 мес экспонирования в Москве.

Влагоперенос в образцах ПКМ моделировали вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянными граничными условиями аналогично условиям, приведенным в работах [3, 16, 17, 25–27]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad 0 < x < l, \quad t > 0;$$

$$c(x, t)|_{t=0} = c_0, \quad c(x, t)|_{x=0; x=l} = m_0; \tag{2}$$

$$M(t) = \int_0^l c(x, t) dx,$$

где  $c$  – концентрация влаги в единице объема образца;  $c_0$  – начальное значение концентрации влаги при  $t \rightarrow 0$ ;  $m_0$  – значение концентрации влаги на границах пластины;  $x$  – координата, вдоль которой диффундирует влага, мм;  $l$  – характерная длина диффузионного пути, мм;  $t$  – время, сут;  $D$  – коэффициент диффузии, мм<sup>2</sup>/сут;  $M(t)$  – влагосодержание модельного отрезка длины  $l$  в момент времени  $t$ .

Решение уравнений (2) имеет вид:

$$M(t) = \begin{cases} C_0 + 2(2M_0 - C_0) \sqrt{\frac{d_t}{\pi}}, & t < \tau \\ M_0 + 8(C_0 - M_0) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-n_k^2 t}}{n_k^2}, & t \geq \tau, \end{cases} \quad (3)$$

где  $n_k = \pi(2k+1)$ ;  $M_0$  – предельное увеличение массы;  $C_0=0$  – начальное возрастание массы;  $d_t = Dt/l^2$  – влажностный аналог числа Фурье, где  $D$  – коэффициент диффузии, мм<sup>2</sup>/сут;  $t$  – время увлажнения или сушки, сут;  $\tau$  – время смены вида формулы, которое составляет ~1 сут;  $l$  – длина диффузионного пути, см, вычисляемая по формуле

$$\frac{1}{l_i^2} = \frac{1}{L_i^2} + \frac{1}{W_i^2} + \frac{1}{h_i^2}, \quad (4)$$

где  $L_i, W_i, h_i$  – геометрические размеры  $i$ -го образца, мм.

После климатического воздействия все изученные ПКМ, как показывают данные табл. 4, сохранили высокую исходную влагостойкость. Коэффициенты диффузии в этих материалах снизились аналогично данным, приведенным в работе [26]. Предельное влагосодержание в углепластике возросло незначительно – на 16–25%. В стеклопластике ВПС-47/7781 этот показатель увеличился на 29%. Самый большой рост предельного влагосодержания отмечен в стеклопластике ВПС-48/7781 – на 86 и 149% после экспонирования в Геленджике и Москве соответственно.

Количественные эффекты климатического воздействия, выявленные методами профилометрии и диффузионного анализа, объясняются результатами проведенных динамических механических измерений.

Методом ДМА определена температура стеклования  $T_c$  как температура, при которой интенсивность перехода связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние ( $\alpha$ -перехода [25]) максимальна («размораживается» наибольшее количество сегментов макроцепей). Для повышения точности измерения  $T_c$  использовали подход, при котором определяли значения этой характеристической температуры из зависимостей минимума температурной производной  $dE'/dT$  и максимума динамического модуля потерь  $E''(T)$ , аппроксимированных функцией распределения Гаусса вида

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T-T_c)^2}{2\sigma^2}}, \quad (5)$$

где  $y$  – экспериментальные значения температурной зависимости  $dE'/dT$  и  $E''(T)$ ;  $T$  – значения температуры;  $T_c$  – положение экстремума распределения на температурной кривой;  $\sigma$  – полуширина распределения.

Значения  $T_c$ , определенные по положению максимума модуля потерь и по минимуму температурной производной динамического модуля упругости, совпадали с точностью до  $\pm 2^\circ\text{C}$ , что подтверждает надежность использования этих критериев для достоверного определения  $T_c$ . Пример такого сопоставления показан на рис. 2 для исходных образцов углепластика ВКУ-39. С помощью ДМА удастся выявить эффекты пластифицирующего воздействия влаги эпоксидных матриц ПКМ [25]. Поскольку ПКМ и в исходном состоянии, и после экспонирования в климатических условиях удерживают в своем объеме накопленную влагу (табл. 4), то представляло интерес сопоставить ДМА-показатели исходных и экспонированных ПКМ с различным влагосодержанием.

Рассмотрим в качестве примера результаты ДМА-измерений углепластика ВКУ-39 в исходном состоянии (рис. 2). Если сопоставить температурные зависимости  $E'$ ,  $dE'/dT$  и  $E''$  для этого углепластика в сухом и увлажненном состояниях, то присутствие 1,02% влаги понижает температуру стеклования с 194 до 145°C (рис. 2, б). При этом температурная зависимость  $dE'/dT$  отчетливо выявляет двойной  $\alpha$ -переход, обусловленный «размораживанием» кинетических сегментов связующего ВСЭ-1212, взаимодействующих с молекулами  $H_2O$ , и в сегментах, потерявших связь с водой из-за ее десорбции при нагреве в измерительной камере анализатора DMA-242.

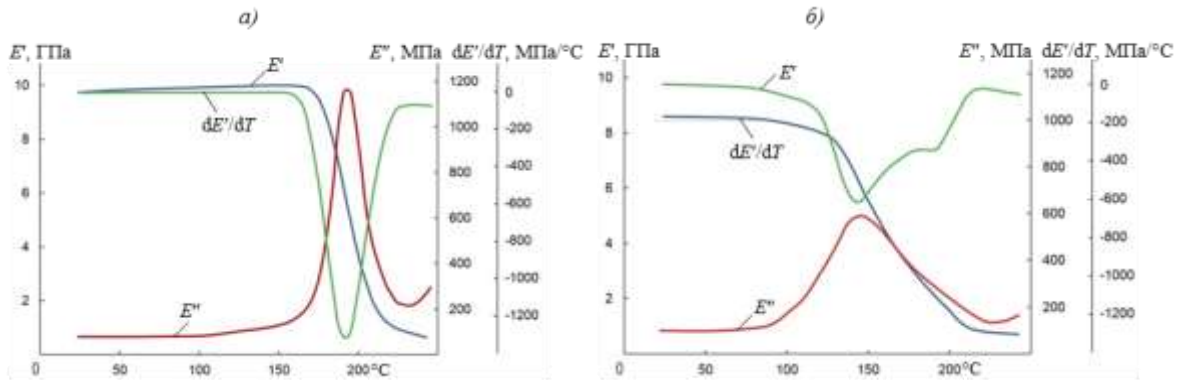


Рис. 2. Температурные зависимости  $E'$ ,  $E''$  и  $dE'/dT$  углепластика ВКУ-39 в исходном состоянии после сушки (а) и увлажнения (б)

Таким образом, для оценки необратимых эффектов климатического старения ПКМ следует сравнивать значения  $T_c$  их эпоксидных матриц для высушенных образцов.

Примеры сопоставления влияния 12 мес экспонирования в умеренно теплом климате на свойства стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781 приведены на рис. 3 и 4. После удаления влаги в исходных и экспонированных образцах отчетливо видны последствия необратимых химических превращений. В связующем ВСТ-1208 стеклопластика ВПС-47/7781 фиксируется увеличение значений  $T_c$  с 196 до 216°C, которое является убедительным признаком доотверждения этого связующего (рис. 3). В связующем ВСЭ-1212 стеклопластика ВПС-48/7781 преобладает процесс деструкции, что доказывается уменьшением значений  $T_c$  с 213 до 195°C (рис. 4).

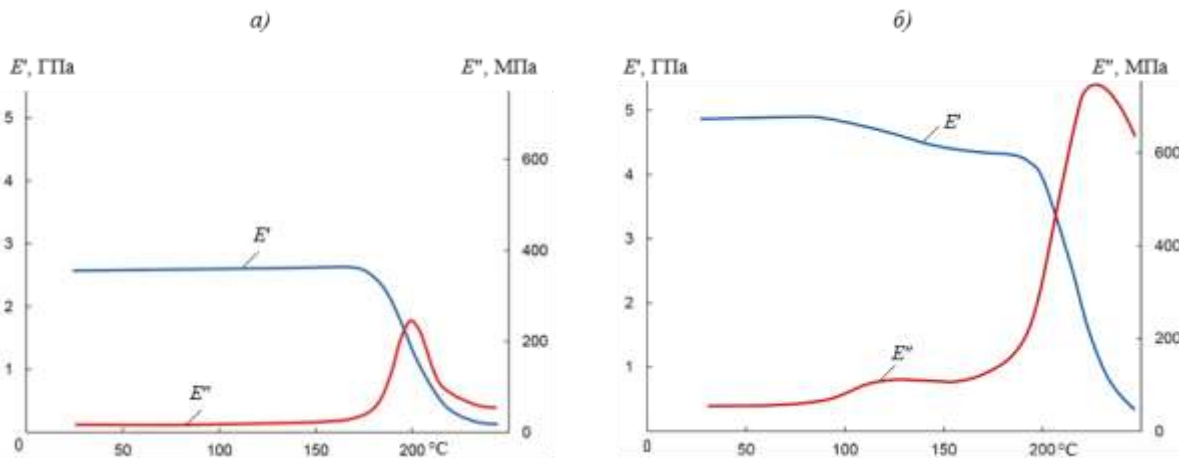


Рис. 3. Температурные зависимости  $E'$  и  $E''$  стеклопластика ВПС-47/7781 после сушки в исходном состоянии (а) и после 12 мес экспонирования в умеренно теплом климате (б)

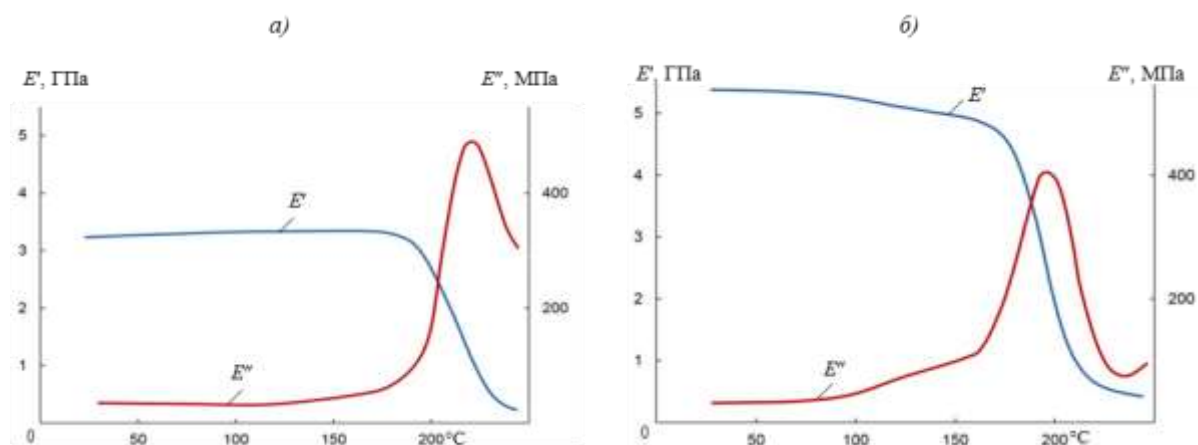


Рис. 4. Температурные зависимости  $E'$  и  $E''$  стеклопластика ВПС-48/7781 после сушки в исходном состоянии (а) и после 12 мес экспонирования в умеренно теплом климате (б)

В табл. 5 суммированы значения  $T_c$  для оценки пластифицирующего воздействия влаги и необратимых физико-химических превращений всех изученных ПКМ. Сопоставление результатов позволяет определить следующие закономерности. Во-первых, температура стеклования полимерных матриц ПКМ, измеренная без дополнительной сушки, на 2–19°C ниже, чем для высушенных образцов. Во-вторых, ДМА-измерения показывают, что в связующем ВСТ-1208 стеклопластика ВПС-47/7781 за 12 мес климатического воздействия происходит доотверждение, достигающее того же уровня, что и в углепластике ВКУ-27л. В-третьих, температуры стеклования углепластиков после климатического воздействия стабильны в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$ , что является убедительным доказательством их климатической стойкости.

Таблица 5

**Температура стеклования полимерных матриц ПКМ, определенная динамическим механическим методом (СТО 1-595-591-513–2016) при скорости нагрева образцов в измерительной камере 5°C/мин и частоте колебаний образцов 0,5 Гц**

Марка ПКМ	Состояние*	Температура стеклования, °C			Увеличение температуры стеклования после сушки, °C	
		без обработки	после сушки	после увлажнения	образцов без обработки	образцов после увлажнения
ВКУ-27л	И	214	224	189	10	35
	Г	218	226	195	8	31
	М	216	225	194	9	31
ВКУ-39	И	191	194	145	3	49
	Г	177	193	148	16	45
	М	175	194	147	19	47
ВПС-47/7781	И	197	196	152	-1	44
	Г	205	216	183	11	33
	М	210	221	190	11	31
ВПС-48/7781	И	211	213	182	2	31
	Г	185	195	145	10	50
	М	190	196	153	6	43
ВКУ-46	И	184	186	135	2	51
	Г	170	184	133	14	51
	М	169	184	134	15	50

\* И – исходное состояние, Г – после 12 мес экспонирования в Геленджике, М – после 12 мес экспонирования в Москве.

Следует отметить, что исследования ПКМ, проведенные методами профилометрии, диффузионного анализа и ДМА, дают взаимосогласованные результаты. Более активная деструкция эпоксидных матриц на поверхности стеклопластиков при климатическом воздействии коррелирует с увеличением их предельного влагосодержания (табл. 3 и 4). Доотверждение связующего ВСТ-1208 в стеклопластике ВПС-47/7781, выявленное методом ДМА, не влияет на предельное влагосодержание, тогда как деструкция связующего ВСЭ-1212 в стеклопластике ВПС-48/7781 сопровождается увеличением этого показателя на 86 и 149% (табл. 3–5).

### Заключения

1. При исследовании свойств новых авиационных углепластиков ВКУ-27л, ВКУ-39, ВКУ-46 и стеклопластиков ВПС-47/7781, ВПС-48/7781 на основе расплавных связующих ВСТ-1208, ВСЭ-1212, ВСП-3М методами 3D-микроскопического анализа рельефа поверхности (профилометрии), сорбции и диффузии влаги, динамического механического анализа получены сведения о механизме физико-химических превращений на ранней стадии климатического старения этих материалов.

2. По данным профилометрии наиболее стойким к воздействию умеренно теплого и умеренно холодного климата оказалось связующее ВСП-3М в углепластике ВКУ-46. В стеклопластиках эффект деструкции выражен значительно сильнее, чем в углепластиках. При этом связующее ВСТ-1208 оказалось более стойким к воздействию УФ-радиации, чем связующее ВСЭ-1212.

3. Во всех исследованных ПКМ после 12 мес экспонирования в двух климатических зонах максимальное влагосодержание в образцах не превысило 0,42%, что доказывает их высокую влагостойкость.

4. По данным динамического механического анализа температура стеклования эпоксидных матриц ПКМ, измеренная без дополнительной сушки, на 2–19°C ниже, чем для высушенных образцов. Для того чтобы оценить необратимые эффекты климатического старения в эпоксидных матрицах ПКМ, следует сравнивать их температуры стеклования после сушки образцов.

5. В связующем ВСТ-1208 стеклопластика ВПС-47/7781 за 12 мес климатического воздействия происходит доотверждение, достигающее того же уровня, что и в углепластике ВКУ-27л. Температуры стеклования углепластиков после климатического воздействия стабильны в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$ , что также подтверждает их климатическую стойкость.

6. Исследования, проведенные методами профилометрии, диффузионного анализа и динамического механического анализа, дают взаимосогласованные результаты об эффектах деструкции и доотверждения в полимерных матрицах ПКМ.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова – Н.И. Сорокиной, А.А. Гончарову, И.С. Курсу за участие в выполнении инструментальных измерений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных

- источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение 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.
  4. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавного типа и тканей PORCHER // *Новости материаловедения: Наука и техника: электрон. науч.-технич. журнал*. 2013. №5. Ст. 01. URL:<http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 25.06.2018).
  5. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №4. Ст. 09. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018).
  6. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Углепластики на основе углеродных тканей импортного производства и российских растворных связующих // *Вопросы материаловедения*. 2014. №1 (77). С. 116–125.
  7. Чурсова Л.В., Цыбин А.И., Гребенева Т.А. Связующие для полимерных композиционных и функциональных материалов. Предшествующий опыт, современное состояние, перспективы развития // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №2. Ст. 05. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018).
  8. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №4. Ст. 12. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018).
  9. Николаев Е.В., Коренькова Т.Г., Шведкова А.К., Валева Е.О. Исследование влияния температурных факторов на процесс старения новых полимерных композиционных материалов для мотогондолы авиационного двигателя // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №3. Ст. 12. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-12-12.
  10. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2015. №12. Ст. 11. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11.
  11. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2. Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №1. Ст. 10. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-10-10.
  12. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 3. Расчет энергии активации и теплового ресурса полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №5. Ст. 11. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
  13. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №6 (42).

- Ст. 11. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
14. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имамединов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
  15. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Лаптев А.Б., Пономаренко С.А. К вопросу определения сорбированной влаги в полимерных композиционных материалах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №8 (56). Ст. 07. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-7-7.
  16. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. Механические свойства и влагостойкость ПКМ с повреждениями // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S1 (38). С. 49–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-49-55.
  17. 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.
  18. Яковлев Н.О., Гуляев А.И., Лашов О.А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4 (40). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.
  19. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // Материаловедение. 2017. №2. С. 3–9.
  20. 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.
  21. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. 2016. №10. С. 50–61.
  22. Старцев В.О., Куцевич К.Е., Хрулёв К.А., Молоков М.В. Прогнозирование температуры поверхности образцов композиционных материалов на основе клеевых препрегов при экспонировании в климатических условиях // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №9. С. 24–31.
  23. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 1. Российские и зарубежные стандарты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. №7. С. 32–38.
  24. 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.
  25. 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.
  26. 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.
  27. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // Doklady Physical Chemistry. 2015. Vol. 461. No. 2. P. 80–83.