

УДК 620.1

*Н.П. Андреева¹, М.Р. Павлов¹, Е.В. Николаев¹, А.О. Курносов¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ
АТМОСФЕРНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО СТЕКЛОПЛАСТИКА
НА ЦИАНЭФИРНОЙ ОСНОВЕ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ
ХОЛОДНОГО, УМЕРЕННОГО И ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-105-114

Представлены результаты климатических испытаний стеклопластика на основе цианэфирного связующего. Испытания проведены в естественных условиях на климатических станциях России (Москва, Геленджик, Сочи, Якутск), Северной Америки (Аризона и Флорида) и на трех станциях Вьетнама (Хоа Лак, Дам Бай, Кон Зо). Проведены исследования изменений свойств стеклопластика, результаты проанализированы для различных типов климата на различных континентах – холодный, умеренный, умеренный теплый, тропический сухой и тропический влажный. Проведен анализ результатов исследований и сделаны выводы по стойкости материала такого типа к воздействию климатических факторов.

Ключевые слова: *стеклопластик, климатические факторы, старение, цианэфирное связующее, прочность при изгибе, тропический климат.*

*N.P. Andreeva¹, M.R. Pavlov¹, E.V. Nikolaev¹, A.O. Kurnosov¹***RESEARCH OF CLIMATIC FACTORS INFLUENCE OF COLD,
TEMPERATE (MODERATE) AND TROPICAL CLIMATES
ON PROPERTIES OF CONSTRUCTION FIBREGLASS**

The results of climatic tests of fibreglass on the basis of the tsianefirny binding are provided in the paper. Tests have been carried out under natural conditions at climatic stations of Russia (Moscow, Gelendzhik, Sochi, Yakutsk) and North America (Arizona and Florida), three stations of Vietnam (Hoa Lac, Dam Bay, Can Gio). Thereby research and results of changes of properties of fibreglass have been conducted have been analyzed for different types of climates on different continents – cold, moderate, moderate warm, tropical dry and tropical wet. In work the analysis of results researchs has been carried out and conclusions on resistance of material of such type to influence of climatic factors are drawn.

Keywords: *fiberglass composite, climatic factory, aging, cyanether binder, flexural strength, tropic climate.*

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

Стеклопластик является гетерогенной средой, компоненты которой – связующее и стеклянные волокна – хорошо пропускают свет и различаются показателями преломления. Световой поток в такой среде рассеивается и поглощается. Рассеивающая способность стеклопластика зависит не только от геометрической формы его первоначальной структуры, но и от количества, размеров и ориентации микротрещин, т. е. от поврежденности [1–3].

Стабильность расчетных характеристик материалов, используемых в конструкциях из полимерных композиционных материалов (ПКМ), в период хранения и эксплуатации является одним из главных требований для обеспечения безопасности авиационной и другой техники [4, 5]. Такие факторы климата, как температура и влажность воздуха, солнечная радиация, изменение температуры в течение суток и года и др., оказывают существенное влияние на ПКМ и являются активаторами старения, способствуют развитию физико-химических процессов в материалах. За период эксплуатации изделий в течение длительного времени внешний вид материалов претерпевает значительные изменения, прочностные характеристики и диэлектрические свойства меняются [6, 7].

Старение стеклопластиков является результатом комплексного влияния таких процессов, как свободнорадикальные реакции окисления, которые инициируются светом, теплом, озоном и вызывают деструкцию полимерных связующих; деформация связующего в условиях воздействия температуры и влажности, вызывающая перенапряжение армирующих волокон и нарушение связей «стекло–связующее»; проникновение влаги внутрь ПКМ с последующим гидролизом и выщелачиванием оксида кремния, а также абразивного действия пыли и т. д. [8].

Потеря прочности стеклопластиков, связанная с их старением, определяется в основном типом полимерной матрицы, ее структурой, составом композиции связующего, степенью отверждения, способом переработки, толщиной и пористостью образца, а также состоянием межфазного слоя на границе раздела «матрица–наполнитель». Замечено, что наиболее часто интенсивное снижение механических свойств стеклопластиков происходит в начальный период климатического старения, что подтверждается лабораторными испытаниями при изучении влияния отдельных климатических факторов на изменение свойств ПКМ [9–11]. На этой стадии происходит диффузия влаги в микродефекты, формирование узлов концентрации остаточных напряжений и растрескивание связующего в этих местах, а также ослабление адсорбции связующего с поверхностью стекловолокна и, как следствие, снижение его прочности.

Знание свойств материала в исходном состоянии является недостаточным для применения его в изделии. Полимерный материал в изделии выполняет определенную функцию и, следовательно, должен обладать некоторым набором (совокупностью) свойств и их сохраняемостью, чтобы быть пригодным для эксплуатации в данном изделии [12].

Таким образом, выбор свойств материала для оценки сохраняемости их в течение времени определяется задачами, предъявляемыми к материалу, или той функцией, которую он выполняет в изделии. В то же время выбор условий климатических испытаний при прогнозировании срока службы материала определяется условиями хранения и эксплуатации материала в изделии.

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

Объектом исследований и проведения натурных климатических испытаний и лабораторных климатических исследований является стеклопластик, разработанный во ФГУП «ВИАМ», получаемый по препреговой технологии на основе расплавленного цианэфирного связующего (ВСТ-1208) с повышенными прочностными свойствами. Цианэфирные связующие – это композиции на основе различных арилдицианатов,

которые обеспечивают высокую водостойкость, превосходят по комплексу реологических и технологических характеристик эпоксидные связующие и предназначены для применения в ПКМ с повышенной температурой эксплуатации. Связующее ВСТ-1208 не содержит в своем составе органических растворителей, что позволяет минимизировать образование газообразных продуктов в процессе формования, тем самым снижая пористость ПКМ и повышая упруго-прочностные характеристики. Благодаря отказу от работы с экологически опасными растворителями снижается количество выделяемых в атмосферу вредных веществ [13, 14]. Разработанный стеклопластик рекомендуется для изготовления деталей конструкционного назначения. Материал может быть рекомендован для изготовления изделий, эксплуатирующихся в интервале температур от -60 до $+160^{\circ}\text{C}$, в том числе при 160°C – не менее 2000 ч.

Натурные климатические испытания образцов ПКМ проводили в свободном состоянии в соответствии с требованиями ASTM G7/G7M-11 и ГОСТ 9.708–83. Экспозицию образцов проводили на климатических станциях различных климатических зон – от холодного до тропического влажного и сухого климата, включая условия умеренного и умеренно теплого климата. На рис. 1 представлены метеопараметры климатических зон натурных испытаний.

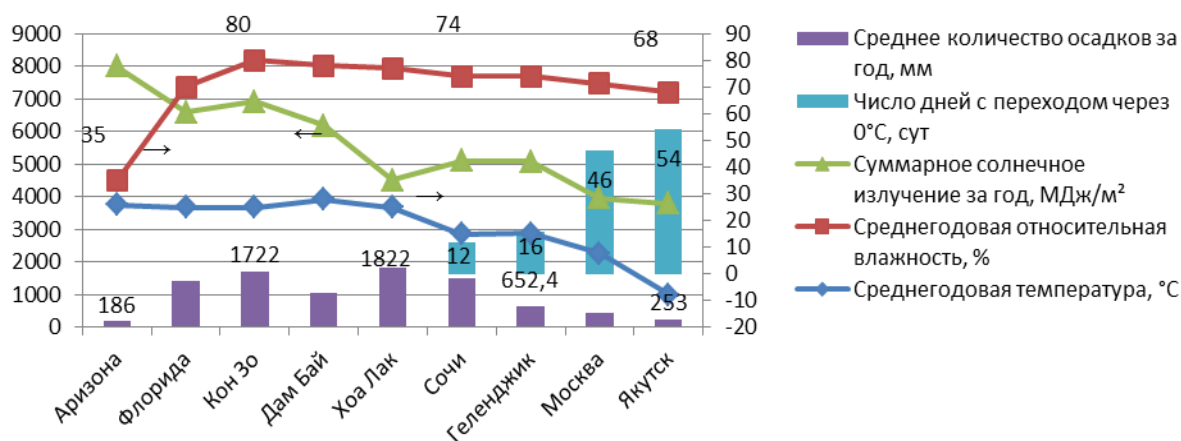


Рис. 1. Среднегодовые метеорологические параметры на климатических станциях в период экспозиции образцов

Регистрация основных метеорологических параметров – в том числе температуры и относительной влажности воздуха, суммарного солнечного излучения, количества осадков, атмосферного давления и др. – проводилась на всех девяти климатических испытательных станциях.

Лабораторные климатические испытания (ЛКИ) проводили в соответствии с ГОСТ 9.707–81. Образцы испытывали: на воздействие повышенной влажности 85% при температуре 60°C , на тропикостойкость (СТП 1-595-20-100–2002) и термостарение при повышенной температуре (ГОСТ 9.707–81).

В табл. 1 представлены типы климата в соответствии с ГОСТ 16350–80 и ГОСТ 24482–80, а также по классификации заслуженного климатолога Б.П. Алисова, предложенной в 1936 г., – как одной из наиболее логичных и основанной на физических процессах в атмосфере, распределении по земному шару воздушных масс и их циркуляции.

Для климатических испытаний в натуральных условиях изготовили образцы размером 150×150 мм, без нанесения защитного лакокрасочного покрытия, что необходимо

для выявления характера поведения стеклопластика без дополнительной защиты в зависимости от климатических условий и продолжительности испытаний.

Таблица 1

Тип климата при экспозиции образцов

| Климатическая станция | Тип климата | |
|-----------------------|---------------------------------|--|
| | по ГОСТ 24482–80, ГОСТ 16350–80 | по классификации Б.П. Алисова |
| Аризона | Тропический сухой | Тропический пояс – тропический сухой (пустынный) климат |
| Флорида | Тропический влажный | Тропический пояс – пассатный климат с восточными ветрами |
| Кон Зо | Тропический влажный | Субэкваториальный пояс – тропический муссонный климат |
| Дам Бай | Тропический влажный | Субэкваториальный пояс – субэкваториальный климат |
| Хоа Лак | Тропический влажный | Субэкваториальный пояс – муссонный климат |
| Сочи | Теплый влажный | Субтропический влажный климат средиземноморского типа |
| Геленджик | Умеренно теплый с мягкой зимой | Субтропический сухой климат средиземноморского типа |
| Москва | Умеренный | Умеренный пояс – внетриконтиентальный умеренный климат |
| Якутск | Очень холодный | Умеренный пояс – резко континентальный климат |

Оценку изменения прочности при межслойном сдвиге образцов испытаний проводили в соответствии с ASTM D2344, прочности при изгибе – по ASTM D7264/D7264M. Оценку изменений на поверхности образцов после испытаний проводили с помощью ИК-спектроскопии Фурье.

Исследование сохраняемости свойств стеклопластика на цианэфирной основе

Оценку изменений физико-механических свойств образцов из стеклопластика проводили после натуральных климатических испытаний во всех рассмотренных зонах после 12 мес экспозиции, а также по окончании экспозиции.

На рис. 2 представлены результаты изменения прочности при межслойном сдвиге при температурах 20 и 160°C образцов из стеклопластика после натуральных климатических испытаний в климатических зонах холодного, умеренного и тропического климата. Продолжительность испытаний составляла от 1 года до 3 лет. По результатам испытаний получали зависимости изменения прочности от количества суммарного солнечного излучения, полученного образцами, и количества осадков, выпавших в зоне экспозиции за прошедший период. Данные параметры выбрали в качестве одних из наиболее активных климатических факторов, влияющих на деструкцию образцов стеклопластика и, кроме того, существенно зависящих от места экспозиции.

На рис. 2 также отражены некоторые результаты изменения прочностных свойств исследованных стеклопластиков после лабораторных климатических испытаний (ЛКИ) в соответствии с режимами, указанными ранее. По результатам ЛКИ установлено, что наибольшее воздействие на снижение прочности при межслойном сдвиге образцов из стеклопластика ВПС-47/7781 оказывают климатические условия тропической камеры, имитирующей условия тропического влажного климата.

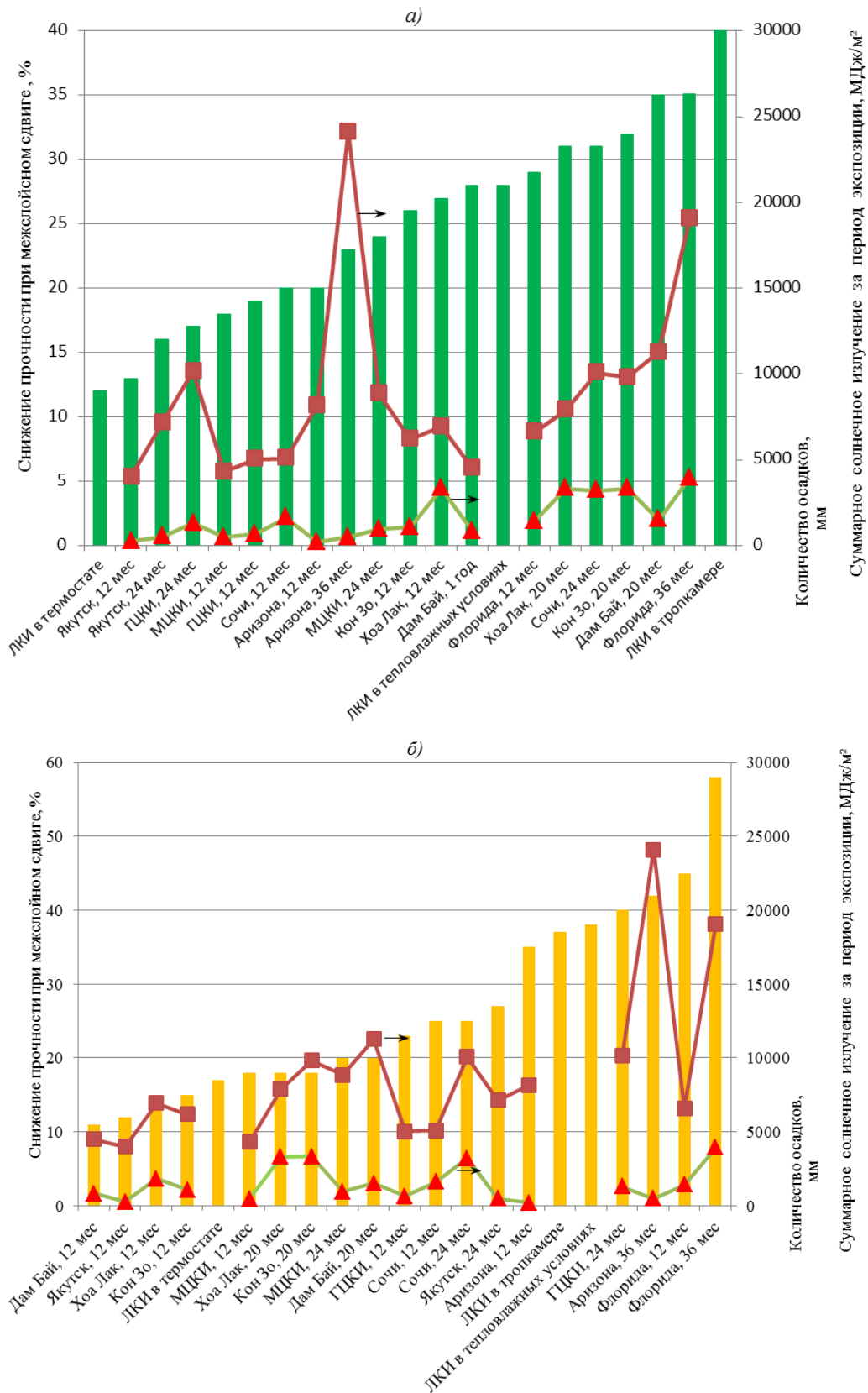


Рис. 2. Снижение прочности при межслойном сдвиге образцов из стеклопластика при температуре испытания 20 (а) и 160°С (б) после лабораторных климатических испытаний (ЛКИ) в течение 3 мес и натуральных испытаний в различных климатических зонах

Результаты натуральных климатических испытаний подтверждают, что продолжительное воздействие влажного тропического климата снижает физико-механические характеристики стеклопластика ВПС-47/7781 наибольшим образом.

Результаты испытаний показывают, что повышенная влажность при постоянно высокой температуре воздуха (~30°C) в основном тропического климата в наибольшей степени влияет на потерю прочности при межслойном сдвиге. Прочность при межслойном сдвиге в условиях Флориды снижается на 29% при температуре испытаний 20°C, в условиях Аризоны – на 23%. При температуре испытаний 160°C снижение составляет 58 и 42% соответственно. Тем самым сухой тропический климат Северной Америки (Аризона), где суммарное солнечное излучение за время экспозиции было наибольшим за прошедший период экспозиций на рассмотренных станциях, оказывает влияние на падение значений прочностной характеристики, изменение которых сопоставимо с изменениями при экспозиции в Москве и Геленджике.

Прочность при изгибе в наибольшей степени сохраняется в условиях умеренного и холодного климата. Условия тропического климата, т. е. продолжительного воздействия солнечного излучения при повышенной температуре и влажности, значительно снижают прочность при изгибе – от 20 до 53% в зависимости от климатической зоны, продолжительности экспозиции и температуры прочностных испытаний (рис. 3).

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов из стеклопластика снижаются (табл. 2) практически для всех образцов. Исключение составляют образцы, экспонировавшиеся в условиях загрязненной атмосферы при повышенной влажности в течение всего периода экспозиции на климатической станции в Хоа Лак, для которых тангенс угла диэлектрических потерь через 12 мес экспозиции увеличивается, а далее остается на уровне исходного значения.

Таблица 2

Диэлектрические характеристики стеклопластика после экспозиции в условиях тропического климата

| Зона экспозиции | Срок экспозиции, мес | Диэлектрическая проницаемость | Тангенс угла диэлектрических потерь |
|----------------------|----------------------|--|-------------------------------------|
| | | при частоте 10 ¹⁰ Гц по ГОСТ Р 8.623–2006 | |
| В исходном состоянии | | 4,84 | 1,17·10 ⁻² |
| Дам Бай | 12 | 4,4 | 1·10 ⁻² |
| | 20 | 4,32 | 1·10 ⁻² |
| Кон Зо | 12 | 4,36 | 1·10 ⁻² |
| | 20 | 4,36 | 0,9·10 ⁻² |
| Хоа Лак | 12 | 4,39 | 1,3·10 ⁻² |
| | 20 | 4,38 | 1,1·10 ⁻² |
| Флорида | 12 | 4,2 | 0,9·10 ⁻² |
| | 36 | 4,63 | 0,9·10 ⁻² |
| Аризона | 12 | 3,6 | 0,9·10 ⁻² |
| | 36 | 4,60 | 0,9·10 ⁻² |

Температура начала стеклования, как один из важных показателей температурного диапазона работы материала, за первый год экспозиции снижается на 25–28°C, а при увеличении продолжительности экспозиции остается стабильной.

Интервал стеклования расширяется и смещается в зону более низких температур. Влагосодержание, определенное по методу Фишера, после трех лет экспозиции в условиях Флориды составило 0,38%, в условиях Аризоны 0,24%. Методом ИК-спектроскопии Фурье (рис. 4) выявлены некоторые химические изменения [15].

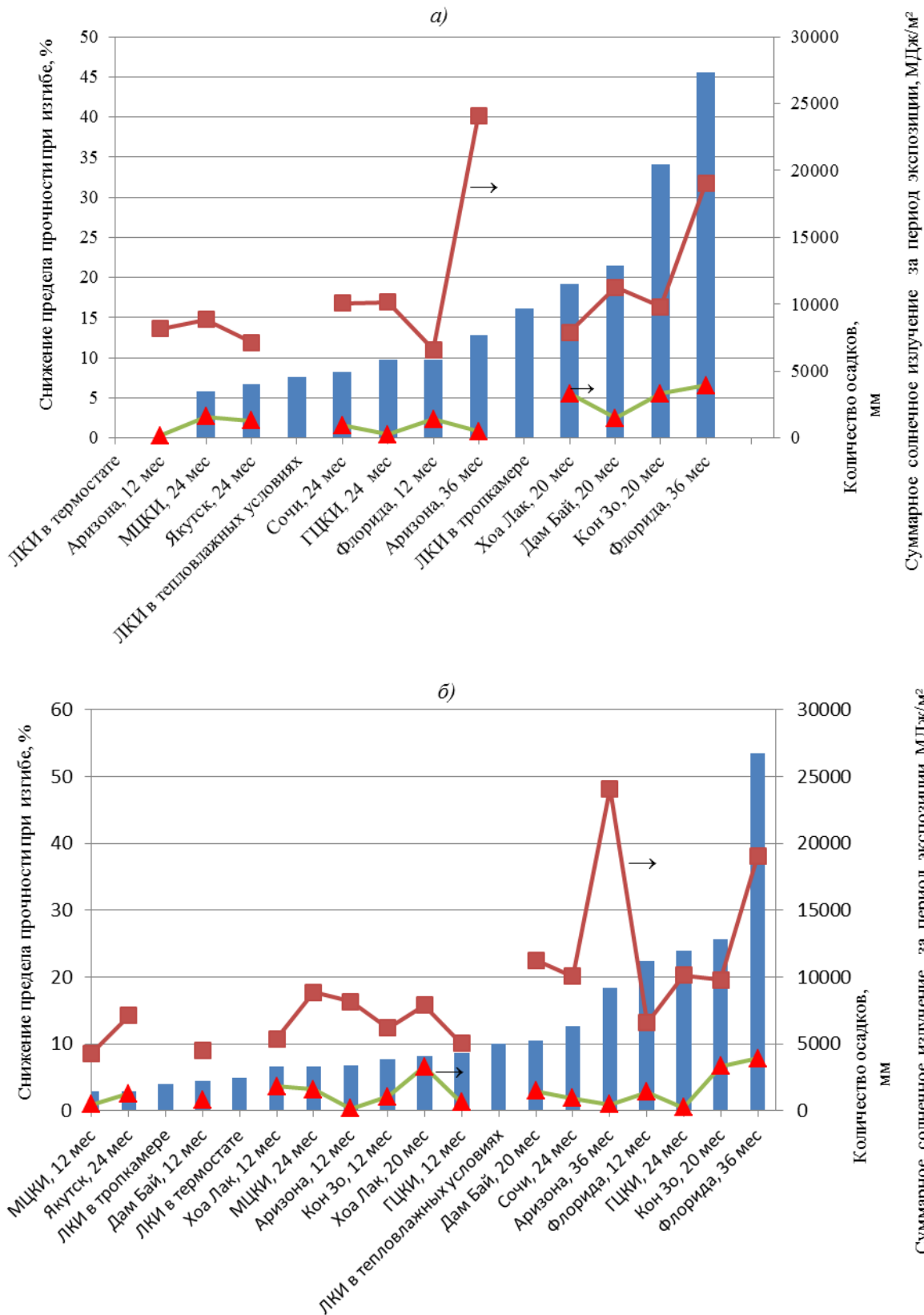


Рис. 3. Снижение прочности при изгибе образцов из стеклопластика при температуре испытания 20 (а) и 160°С (б) после лабораторных климатических испытаний (ЛКИ) в течение 3 мес и натуральных испытаний в различных климатических зонах

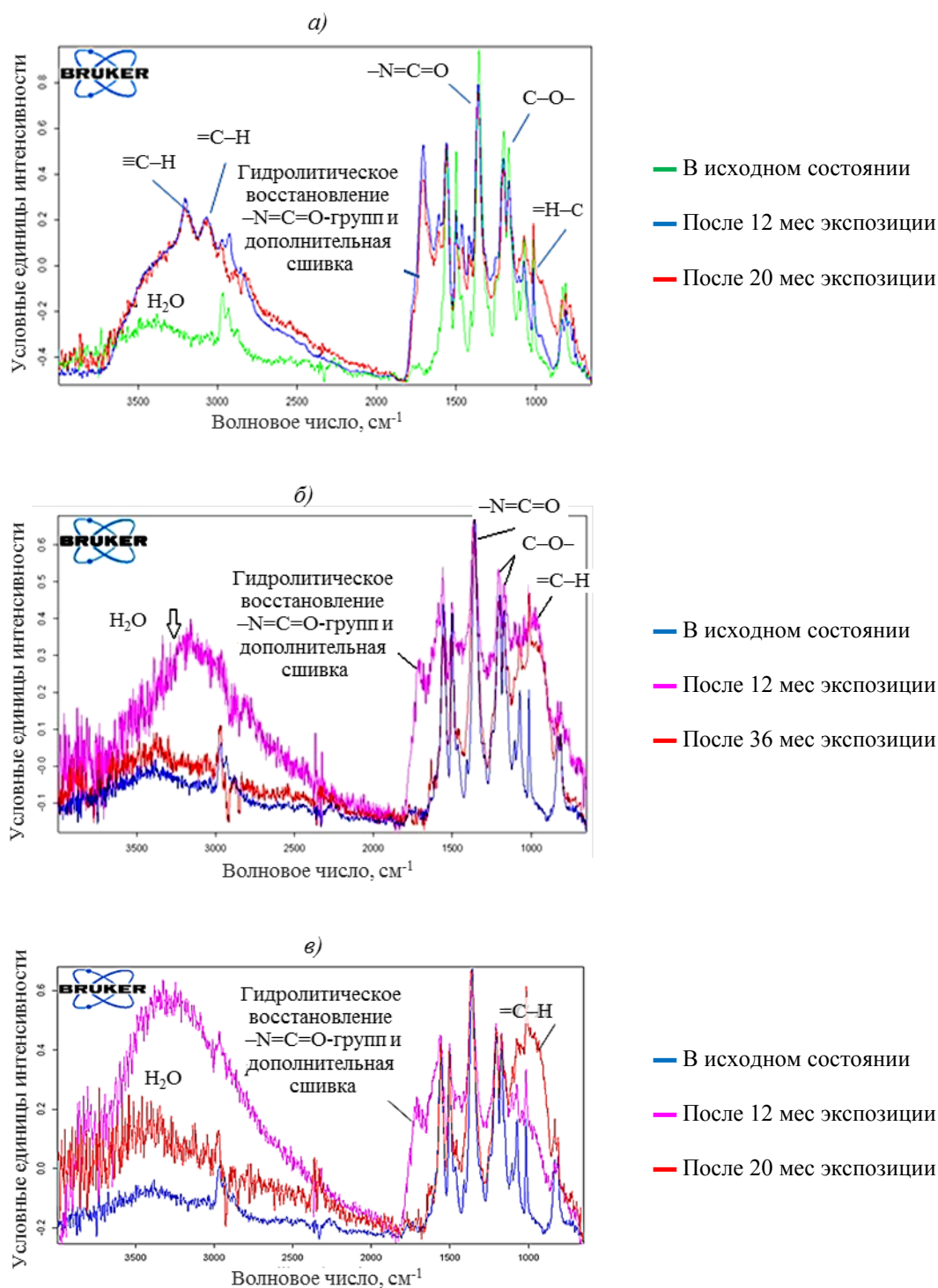


Рис. 4. ИК-спектры Фурье для образцов из стеклопластика после экспозиции во Вьетнаме – зона Кон Зо (а), в Аризоне (б) и во Флориде (в)

Характерный пик при волновом числе 1400 см^{-1} соответствует наличию изоцианатных групп на поверхности материала. В процессе проведения испытаний диффундирующие в материал молекулы воды вступают в химическую реакцию с изоцианатными группами и восстанавливают их до карбонилдиаминных групп. Этому процессу

соответствуют снижению пика при волновом числе 1400 см^{-1} , а также возникающая после экспозиции область пиков $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. После экспозиции в течение 20 мес высота этого пика ниже, чем после экспозиции в течение 12 мес. Снижение пика при длительной экспозиции связано с разложением карбонилдиаминных групп под действием факторов окружающей среды (температура, УФ-излучение). Появление пиков в области волновых чисел $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$ для продолжительности экспозиции в течение 12 и 20 мес свидетельствует о появлении в структуре материала двойных связей между атомами углерода и, как следствие, о возникновении дополнительных сшивок. Появляющиеся пики в области волновых чисел 3200 и 3300 см^{-1} характерны для деформационных колебаний связи C–H при двойной C=C-связи (3200 см^{-1}) и тройной C≡C-связи (3300 см^{-1}). Данные пики свидетельствуют о появлении двойных и тройных связей в концевых группах полимерных молекул.

Появление новых двойных и тройных связей между атомами углерода свидетельствует о дегидрировании молекулы полимера, снижении расстояния между атомами (кратные связи короче) и появлении дефектов структуры полимера, что снижает прочностные характеристики материала и увеличивает его влагонасыщение.

Заключения

Для рассмотренного композиционного материала – стеклопластика на цианэфирной основе – при повышенной влажности и постоянно высокой температуре тропического влажного климата прочностные свойства за 2–3 года климатического старения снижаются на 35–50% как при комнатной, так и при повышенной температуре испытаний [16].

Высокая термостойкость исследованного стеклопластика подтверждается сохранением физико-механических свойств материала после продолжительного воздействия повышенной температуры (изменение – не более 15%). Условия сухого тропического климата (Аризона) не являются для данного материала самыми жесткими – прочностные свойства при экспозиции в целом сохраняются (изменение – не более 20%), за исключением прочности при межслойном сдвиге при повышенной температуре. Воздействие сухого тропического климата в меньшей степени, чем влажного тропического климата, влияет на изменение прочностных свойств.

Проведенные испытания подтверждают возможность применения стеклопластика в изделиях авиационного назначения во всеклиматическом исполнении по ГОСТ 15150–69. Однако испытания показали, что для использования стеклопластика в таких изделиях необходимо соблюдать специально разработанный для каждого изделия регламент эксплуатации и назначать минимальный коэффициент запаса прочности не менее 2 на изменение свойств в процессе климатического старения [17, 18].

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Курносоев А.О., Мельников Д.А. Характеристики стеклопластиков на основе высокодеформативных расплавных связующих в условиях воздействия эксплуатационных факторов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №11. С. 14–17.
3. Филатов М.Я. Оптические методы исследования разрушения полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 132 с.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.

5. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
6. 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.
7. Климатические испытания // История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 429–438.
8. Гуртовник И.Г., Спортсмен В.Н. Стеклопластики радиотехнического назначения. М.: Химия, 1987. 160 с.
9. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
10. Валевин Е.О., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексный подход к исследованию процессов старения полимерных композиционных материалов при воздействии климатических факторов // Сб. докл. II Всеросс. науч.-технич. конф. «Климат-2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем». Геленджик, 2017. С. 8–20.
11. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир, 2002. 368 с.
12. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 365 с.
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. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях тропического климата Северной Америки // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4. Ст. 08. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 23.05.2018).
15. 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: 23.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
16. 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: 20.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-7-7.
17. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
18. Валевин Е.О., Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Павлов М.Р. Влияние метеопараметров на эксплуатацию полимерных композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники // Моделирование параметров атмосферы в ракетно-космической технике: тр. по материалам науч.-технич. конф. Королев, 2017. С. 91–94.