

УДК 539.24:620.1

В.О. Старцев¹, А.В. Славин¹

СТОЙКОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ И СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ РАСПЛАВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ К ВОЗДЕЙСТВИЮ УМЕРЕННО ХОЛОДНОГО И УМЕРЕННО ТЕПЛОГО КЛИМАТА

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126

Исследована климатическая стойкость углепластиков и стеклопластиков авиационного назначения на основе расплавных связующих ВСТ-1208, ВСЭ-1212 и ВСП-3М после 3 лет экспонирования этих материалов в умеренно холодном климате Москвы и умеренно теплом климате Геленджика. Методами профилометрии, влагопереноса, динамического механического анализа определили влияние деструкции, доотверждения и пластификации связующих на пределы прочности при сжатии и изгибе углепластиков ВКУ-27Л, ВКУ-39, ВКУ-46 и стеклопластиков ВПС-47/7781, ВПС-48/778. Показано, что при определении состояния полимерного композиционного материала после климатического воздействия необходимо учитывать эффекты обратимого пластифицирующего действия влаги. Проведено сравнение климатической стойкости исследованных материалов.

Ключевые слова: углепластик, стеклопластик, расплавное связующее, климатическое старение, деструкция, доотверждение, пластификация, прочность, профилометрия, влагоперенос.

V.O. Startsev¹, A.V. Slavin¹

CARBON AND GLASS REINFORCED POLYMER BASED ON SOLVENT-FREE BINDERS RESISTANCE TO THE IMPACT OF A MODERATE COLD AND MODERATE WARM CLIMATE

In this work has been investigated the climatic resistance of carbon and fiberglass polymers for aviation purposes based on solvent-free binders VST-1208, VSE-1212, VSR-3M after 3 years of exposure of these materials in the moderate cold climate of Moscow and the moderate warm climate of Gelendzhik. The effect of destruction, post curing, plasticization of binders on the compressive and flexural strengths of carbon plastics VKU-27L, VKU-39, VKU-46 and fiberglass plastics VPS-47/7781, VPS-48/778 was determined using the methods of profilometry, moisture transfer and dynamic mechanical analysis. It is shown that while determining the state of PCM after climatic exposure, it is necessary to take into account the effects of the reversible plasticizing action of moisture. A comparison is made of the climatic resistance of the investigated materials.

Keywords: carbon fiber reinforced polymer, glass fiber reinforced polymer, solvent-free binders, weathering, destruction, post cure, plasticization, strength, profilometry, moisture transfer.

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), предназначенные для изготовления авиационных конструктивных элементов внешнего контура, должны обладать повышенной прочностью и сохранять высокий уровень достигнутых механических показателей в течение заданных сроков эксплуатации, которые исчисляются десятками лет. Это требование предусмотрено в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1] и успешно реализуется при разработке ПКМ на основе эпоксидных расплавных связующих [2–6].

Первые сведения о стойкости таких ПКМ к воздействию агрессивных факторов внешней среды получены после проведения ускоренных лабораторных и натуральных испытаний (табл. 1) [7–15]. Показано, что изменение механических свойств углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих ВСТ-1208 и ВСЭ-1212 после 1 года экспонирования в типовых климатических зонах РФ [10, 13–15] достигает 10–20 % в зависимости от агрессивности внешней среды в местах экспонирования [16]. Результаты лабораторных ускоренных испытаний (табл. 1) подтвердили общую закономерность – более высокую стойкость углепластиков к воздействию температуры, термоциклирования и термовлажностной среды, чем у стеклопластиков. После короткого периода климатического воздействия выявлены такие эффекты, как деструкция поверхностного слоя ПКМ, пластификация влагой и доотверждение полимерных матриц [13, 15], однако полученных сведений оказалось недостаточно для обоснования основных причин изменения механических свойств этих материалов.

Более подробную информацию о стабильности композитов с типовыми волокнистыми наполнителями и такими перспективными матрицами, как ВСТ-1208 и ВСЭ-1212 [4–6], можно получить при увеличении продолжительности климатического воздействия и комплексного исследования физико-химических и структурных превращений в связующих современными инструментальными методами [13–15, 17, 18]. Поэтому целью данной работы является углубленное изучение физико-химических превращений в углепластиковых и стеклопластиковых на основе эпоксидных расплавных связующих после продолжительного (трехлетнего) периода экспонирования в открытых условиях умеренно теплого климата Геленджика и умеренно холодного климата Москвы. Указанная цель включает также определение связи этих превращений с прочностными показателями ПКМ.

Таблица 1

Влияние кратковременных лабораторных и натуральных климатических испытаний на механические свойства ($\sigma_{в.и}$ и $\sigma_{в.сж}$ – пределы прочности при изгибе и сжатии) углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных эпоксидных связующих

Полимерный композит	Свойства	Значения свойств* после ускоренных климатических испытаний, %					Литературный источник
		тепловое старение	тепло-влажностное старение	влаго-стойкость	термоциклирование	климатическое старение**	
ВКУ-27Л	$\sigma_{в.и}$	$\frac{98}{101}$	$\frac{99}{104}$	$\frac{95}{93}$	106	105	[11, 16]
	$\sigma_{в.сж}$	$\frac{106}{100}$	$\frac{107}{100}$	$\frac{106}{91}$	91	109	
ВКУ-39	$\sigma_{в.и}$	$\frac{102-107}{109}$	$\frac{99}{96}$	$\frac{100}{92}$	$\frac{101}{109}$	$\frac{83-93}{86-93}$	[10, 12]
	$\sigma_{в.сж}$	$\frac{83-107}{86-96}$	$\frac{100}{96}$	$\frac{96}{80}$	$\frac{103}{102}$	$\frac{109-110}{115-119}$	
ВПС-47/7781	$\sigma_{в.и}$	$\frac{100}{95}$	$\frac{92}{90}$	$\frac{93}{91}$	–	$\frac{96-99}{90-97}$	[17]
	$\sigma_{в.сж}$	$\frac{88}{83}$	$\frac{72}{62}$	$\frac{64}{48}$	–	$\frac{80-87}{75-87}$	
ВПС-48/7781	$\sigma_{в.и}$	$\frac{105}{94}$	$\frac{87}{78}$	$\frac{102}{94}$	$\frac{98}{101}$	$\frac{93-100}{87-100}$	[10]
	$\sigma_{в.сж}$	$\frac{81}{90}$	$\frac{59}{50}$	$\frac{83}{64}$	$\frac{102}{100}$	$\frac{81-88}{73-79}$	

* В числителе – при комнатной температуре, в знаменателе – при рабочей температуре.
** В течение 1 года экспозиции в Якутске, Москве, Геленджике и Сочи.

Материалы и методы

На начальном этапе работы изготовили углепластики ВКУ-27Л, ВКУ-39, ВКУ-46 и стеклопластики ВПС-47/7781, ВПС-48/7781, состав которых подробно рассмотрен в работах [4–6, 10–13]. Представляло интерес сравнение климатического старения двух ПКМ на основе расплавного связующего ВСТ-1208: углепластика ВКУ-27Л, наполненного равнопрочной углеродной тканью Porcher (арт. 14535), и стеклопластика ВПС-47/7781, содержащего стеклоткань сатинового плетения фирмы Porcher. В двух других сравниваемых материалах – углепластике ВКУ-39 и стеклопластике ВПС-48/7781 – расплавным связующим являлось ВСЭ-1212, а наполнителями – углеродная равнопрочная ткань фирмы Porcher (арт. 3692) и стеклоткань сатинового плетения фирмы Porcher. В углепластике ВКУ-46 применено перспективное связующее ВСП-3М, которое обладает преимуществами по сравнению со связующим ЭДТ-10 [5].

Пластины отпрессованных материалов размещали на открытых атмосферных стендах в Московском и Геленджикском центрах климатических испытаний [10, 13, 19, 20] и испытывали по ГОСТ 9.708–83. Выбор мест испытаний обусловлен тем, что Москва и Геленджик являются представителями типовых климатических зон РФ (умеренно холодной и умеренно теплой), в которых при одинаковой средней относительной влажности воздуха 72 % и близкому количеству осадков за год (576 и 704 мм) заметно отличаются среднегодовые температуры (6,9 и 14,5 °С) и годовые дозы ультрафиолетовой солнечной радиации (13,5 и 20,0 МДж/м²), являющиеся основными факторами климатического воздействия на ПКМ по результатам предыдущих многолетних исследований [13, 16–23].

По данным работ [16–18] механическими показателями ПКМ, чувствительными к климатическим воздействиям, являются пределы прочности при изгибе $\sigma_{\text{в.и}}$ и сжатии $\sigma_{\text{в.ск}}$, измеренные при комнатной и повышенных температурах по ГОСТ 25.604–82 и ГОСТ 25.602–80. Использовали по 5 параллельных образцов, вырезанных из пластин ПКМ в исходном состоянии и после 1 года и 3 лет климатических испытаний.

Важным фактором климата, изменяющим свойства ПКМ, является вода, которая накапливается на поверхности и во внутренних слоях экспонируемых пластин [23–27]. Для исследования влияния этого фактора измерены влагосодержание и показатели влагопереноса. В процессе эксперимента предполагалось оценить возможное влияние состава ПКМ, условий и сроков экспонирования. Из пластин углепластиков и стеклопластиков в исходном состоянии и после 1 года и 3 лет экспонирования вырезали образцы длиной и шириной 100, 50, 40 и 25 мм. Эти образцы подвергали предварительной сушке при температуре 60 °С до стабилизации массы (в течение 20–30 сут), чтобы получить точные сведения о начальном влагосодержании. Выбранная температура сушки соответствовала активному тепловому режиму на поверхности ПКМ, достигаемому в открытых климатических условиях при воздействии солнечного облучения [28]. После сушки все образцы выдерживали на воздухе с относительной влажностью 98 ± 2 % и температуре 60 °С, после чего перемещали в камеру с сухим воздухом при той же температуре. Такой режим «увлажнение–сушка», длившийся 60 сут, обеспечивал возможность контроля предельного влагонасыщения при стационарном термовлажностном воздействии. В течение увлажнения и сушки на аналитических весах измеряли массу образцов с точностью 10^{-4} г. Толщину образцов контролировали микрометром с точностью 0,002 мм.

В крупногабаритные элементы самолетов и вертолетов, изготовленные из ПКМ, атмосферная влага проникает через открытую поверхность в направлении z , перпендикулярном плоскости поверхности. Поэтому кинетику влагопереноса в ПКМ моделировали с помощью второго закона Фика в трехмерном приближении с постоянными

граничными условиями [25], чтобы определить наиболее важную для данной работы компоненту коэффициента диффузии влаги D_z . Для этого с помощью алгоритма, рассмотренного в работе [20], на стадиях увлажнения и сушки вычислены предельный прирост (убыль) массы и компоненты коэффициента диффузии по следующим формулам:

$$M_b(t) = \begin{cases} C_0 + 2(2M_0 - C_0) \left(\sqrt{d_x} + \sqrt{d_y} + \sqrt{d_z} \right) \sqrt{t/\pi}, & t < \tau; \\ M_0 + 512(C_0 - M_0) SUM_p SUM_q SUM_r, & t > \tau; \end{cases} \quad (1)$$

$$SUM_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{\mu_n^2 d_k t}{\mu_n^2}\right]}{\mu_n^2}; d_k = D_k / B_f^2; \mu_n = \pi(2n+1), \quad (2)$$

где $k = x, y, z$; $n = p, q, r$; $f = 1, 2, 3$; индекс $b = \{d_0, s_1, d_1\}$ при M означает либо стадию предварительной сушки (d_0) и увлажнения (s_1), либо стадию сушки (d_1); M_0 – предельный прирост (убыль) массы, %; C_0 – начальный прирост (убыль) массы, %; $d_k t$ – влажностной аналог числа Фурье, где D_k – компоненты коэффициента диффузии, мм²/сут; t – время с начала увлажнения или сушки, сут; τ – время смены вида формулы (1), составляет около 1 сут; B_f ($f = 1, 2, 3$) – характерный размер вдоль оси, мм.

Для того чтобы оценить пластифицирующее воздействие влаги на свойства эпоксидных связующих, в данной работе использован метод динамического механического анализа (ДМА) [13, 20–23]. Методом консольного изгиба в интервале температур 20–270 °С на частоте 0,5 Гц при скорости нагрева образцов в измерительной камере 5 °С/мин измеряли динамические модули упругости (E') и потерь (E''). При обработке результатов ДМА использованы спектрометрические принципы этого метода, разработанные в работах [29–31]: характеристическую температуру стеклования T_c в релаксационном переходе эпоксидных матриц из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переходе) определяли аппроксимацией температурных зависимостей производной dE'/dT и $E''(T)$ функцией распределения Гаусса вида

$$G = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T-T_c)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3)$$

где G – экспериментальные значения температурных зависимостей $dE'/dT(T)$ и $E''(T)$; T – температура; T_c – положение экстремума распределения на температурной кривой; σ – полуширина распределения.

Значения температуры стеклования, определенные по положению максимума модуля потерь E'' и минимума производной dE'/dT , совпадали с точностью до ± 1 °С, что обеспечило надежность достоверного определения параметра T_c .

В соответствии с рекомендациями, данными в работе [20], методом ДМА выполнены измерения в трех состояниях: после завершения очередного этапа климатических испытаний (без кондиционирования), после полного высушивания образцов при температуре 60 °С и после предельного влагонасыщения при температуре 60 °С. Такой алгоритм позволяет выявить эффекты деструкции и доотверждения связующих, а также степень пластифицирующего воздействия влаги.

Мерой деградации полимерных матриц на поверхности ПКМ под воздействием температуры, солнечной радиации и атмосферных осадков выбран средний размах неоднородностей R , измеренный методом профилометрии с помощью микроскопа Olympus LEXT OLS 3100. Методика измерений изложена в стандарте организации СТО 1-595-591-472–2015.

Результаты и обсуждение

Коэффициенты сохранения значений наиболее чувствительного к климатическим воздействиям предела прочности при изгибе $\sigma_{в.и}$ после 1 года и 3 лет старения в двух климатических зонах представлены в табл. 2 и для удобства выражены в процентах по отношению к исходным значениям показателей. В табл. 3 помещены результаты измерений предела прочности при сжатии $\sigma_{в.сж}$. Эти показатели измерены при комнатной и рабочих температурах, указанных в табл. 2 и 3, разбросы значений которых не превышали 7–10 % от средних значений.

Таблица 2

Результаты измерения предела прочности при изгибе ПКМ при комнатной и рабочих температурах в исходном состоянии и после 1 года и 3 лет старения в ГЦКИ и МЦКИ

Полимерный композит	Температура испытания, °С	Предел прочности при изгибе $\sigma_{в.и0}$, МПа, в исходном состоянии	Коэффициент сохранения предела прочности при изгибе $\sigma_{в.и}/\sigma_{в.и0}$, %, при старении			
			в Москве		в Геленджике	
			1 год	3 года	1 год	3 года
ВКУ-27Л	20	1740	103	104	103	103
	170	1150	110	117	113	110
ВКУ-39	20	920	107	99	109	98
	120	840	98	88	100	82
ВКУ-46	20	720	93	92	101	96
	100	700	81	74	86	84
ВПС-47/7781	20	670	79	67	73	69
	160	560	82	71	77	73
ВПС-48/7781	20	700	90	75	90	69
	120	640	88	70	84	63

Таблица 3

Результаты измерения предела прочности при сжатии ПКМ при комнатной и рабочих температурах в исходном состоянии и после 1 года и 3 лет старения в ГЦКИ и МЦКИ

Полимерный композит	Температура испытания, °С	Предел прочности при сжатии $\sigma_{в.сж0}$, МПа, в исходном состоянии	Коэффициент сохранения предела прочности при сжатии $\sigma_{в.сж}/\sigma_{в.сж0}$, %, при старении			
			в Москве		в Геленджике	
			1 год	3 года	1 год	3 года
ВКУ-27Л	20	820	99	103	103	107
	170	720	105	100	104	108
ВКУ-39	20	740	88	84	86	83
	120	570	94	86	89	80
ВКУ-46	20	495	84	83	91	77
	100	470	79	76	84	73
ВПС-47/7781	20	590	68	63	62	69
	160	480	73	63	71	69
ВПС-48/7781	20	680	69	65	68	65
	120	480	80	60	79	58

Из всех изученных ПКМ выделяется углепластик ВКУ-27Л, механические свойства которого не ухудшились после 3 лет климатического воздействия. Прочностные показатели этого материала, измеренные при комнатной температуре, повысились на

3–7 %, а при рабочей температуре 170 °С – на 5–15 %. В других углепластиках определено характерное для этого класса материалов [16] уменьшение значений параметров $\sigma_{в.и}$ и $\sigma_{в.сж}$ на 10–20 %, наиболее заметное при повышенных температурах измерений.

Стеклопластики оказались менее стабильными материалами. Значения их прочностных показателей снизились на 20–30 % (и даже на 35 %), особенно при повышенных температурах. Полученные результаты подтверждают результаты аналогичных измерений, выполненных в работах [10, 15]. Например, эти же показатели для стеклопластика ВПС-47/7781 после 3 лет экспонирования в тропическом климате Флориды уменьшились на 35–45 % [15].

Для выяснения механизмов климатического старения ПКМ, полученных на расплавных связующих, обратимся к результатам исследований методами профилометрии, влагопереноса и ДМА. В табл. 4 представлены средние значения (высоты) неоднородностей на лицевых ($R_{лиц}$) и обратных ($R_{обр}$) сторонах пластин ПКМ.

Таблица 4

Средние значения показателей рельефа поверхности ПКМ в исходном состоянии и после 1 года и 3 лет климатических испытаний в Москве и Геленджике

Полимерный композит	Место проведения испытания	Средний размах неоднородностей поверхности*, мкм								
		в исходном состоянии			после 1 года старения			после 3 лет старения		
		$R_{лиц}$	$R_{обр}$	\bar{R}	$R_{лиц}$	$R_{обр}$	\bar{R}	$R_{лиц}$	$R_{обр}$	\bar{R}
ВКУ-27Л	Москва	2,1	4,5	3,3	9,9	4,9	7,4	35,6	5,0	20,3
	Геленджик				12,8	6,7	9,8	22,7	4,3	13,5
ВКУ-39	Москва	4,4	2,0	3,1	20,7	5,7	13,4	31,1	7,9	19,5
	Геленджик				21,4	5,1	13,3	23,5	11,1	17,3
ВПС-47/7781	Москва	2,5	5,2	3,9	22,2	7,9	15,0	43,1	15,8	29,5
	Геленджик				31,4	8,5	20,0	91,1	29,5	60,3
ВПС-48/7781	Москва	2,6	2,4	2,5	25,2	5,3	15,3	117,5	18,5	68,0
	Геленджик				34,7	11,2	22,9	122,1	68,6	95,4
ВКУ-46	Москва	2,6	2,4	2,5	9,5	5,9	7,7	21,6	8,5	15,0
	Геленджик				9,6	5,0	7,3	28,8	9,1	19,0

* $R_{лиц}$ – на лицевой стороне; $R_{обр}$ – на обратной стороне; \bar{R} – среднее значение, рассчитанное по формуле (4).

Измеренные показатели соответствуют результатам аналогичных измерений, выполненных в работах [10, 13], и позволяют оценить различия в деструкции полимерных матриц в поверхностном слое углепластиков и стеклопластиков под воздействием прямой и рассеянной ультрафиолетовой солнечной радиации на лицевых и обратных сторонах пластин. Изменение значений показателей $\sigma_{в.и}$ и $\sigma_{в.сж}$ зависит от деградации обеих сторон экспонированных пластин ПКМ, общий эффект которой целесообразно характеризовать средним размахом неоднородностей \bar{R} , вычисляемым по формуле

$$\bar{R} = \frac{R_{лиц} + R_{обр}}{2}. \quad (4)$$

Сопоставление результатов табл. 2–4 показывает, что при климатическом старении стеклопластиков возрастание параметра \bar{R} сопровождается снижением показателей $\sigma_{в.и}$ и $\sigma_{в.сж}$. Это хорошо выражено для стеклопластиков, у которых снижение прочностных показателей значительно. На рис. 1 представлен пример такой взаимосвязи для стеклопластика ВПС-48/7781. Для углепластиков такую зависимость проследить не удастся из-за разбросов измеренных значений механических показателей, составляющих $\pm(7-10)$ %.

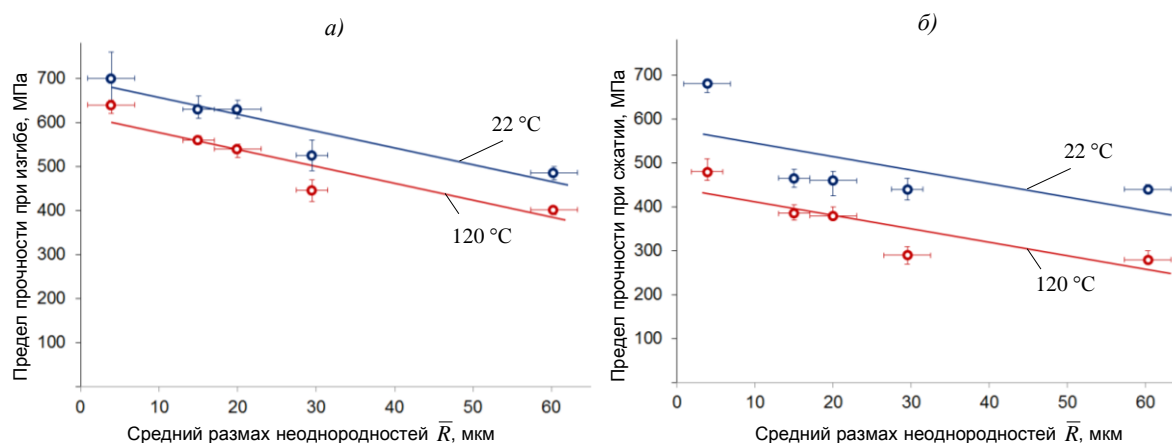


Рис. 1. Влияние среднего размаха неоднородностей \bar{R} на пределы прочности при изгибе (а) и сжатии (б) стеклопластика ВПС-48/7781, измеренные при комнатной и рабочей температурах (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация линейной функцией)

Рассмотрим, как влияет деструкция поверхности на показатели влагопереноса ПКМ. После пребывания пластин углепластиков и стеклопластиков в открытых климатических условиях в них накапливается в 1,5–2 раза больше воды, чем в исходном состоянии (табл. 5). Этот результат получен при предварительной сушке исходных и экспонированных образцов.

Таблица 5

Влагосодержание исходных и экспонированных образцов ПКМ

Полимерный композит	Влагосодержание, %				
	в исходном состоянии	после экспонирования в течение			
		1 года		3 лет	
		в Москве	в Геленджике	в Москве	в Геленджике
ВКУ-27Л	0,14	0,17	0,19	0,23	0,28
ВКУ-39	0,19	0,38	0,38	0,50	0,47
ВПС-47/7781	0,15	0,19	0,15	0,26	0,24
ВПС-48/7781	0,14	0,20	0,30	0,37	0,43
ВКУ-46	0,18	0,40	0,40	0,48	0,46

Деструкция поверхностного слоя не влияет на накопление влаги в объеме образцов (табл. 5), но существенно изменяет коэффициент диффузии влаги D_z (табл. 6). Общей закономерностью проведенного анализа является возрастание значений D_z при увеличении продолжительности климатических испытаний. После 3 лет экспонирования значение показателя D_z в углепластике увеличивается на 20–50 %. В стеклопластике значение показателя D_z возрастает в 5–11 раз (табл. 6). Зависимость коэффициента диффузии влаги от параметра \bar{R} для стеклопластика показана на рис. 2.

Дополнительную информацию о состоянии расплавных связующих в составе ПКМ дает динамический механический анализ. Ранее в работе [13] для углепластиков и стеклопластиков на основе связующих ВСТ-1208 и ВСЭ-1212 представлены и проанализированы температурные зависимости динамических модулей упругости E' и потерь E'' , а также температурной производной dE'/dT в интервале температур 25–250 °C, охватывающем области стеклообразного и высокоэластического состояний

эпоксидного связующего и переход из одного состояния в другое (α -переход). Подобные зависимости получены и в данной работе. Пример динамических механических измерений связующего ВСП-3М в составе углепластика ВКУ-46 показан на рис. 3.

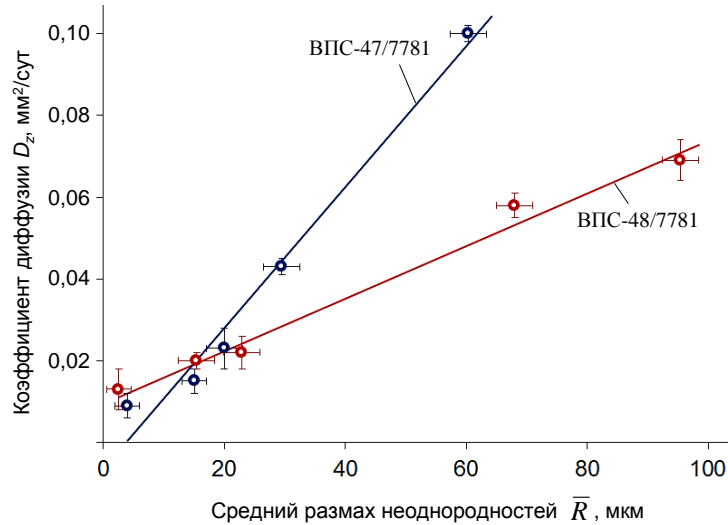


Рис. 2. Влияние среднего размаха неоднородностей поверхности на коэффициент диффузии в направлении, перпендикулярном плоскости образца, для стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781 (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация линейной функцией)

Таблица 6

Сопоставление показателей влагопереноса ПКМ на стадии сорбции влаги и среднего размаха неоднородностей поверхности ПКМ в исходном состоянии и после экспонирования в климатических условиях Москвы и Геленджика

Полимерный композит	Условия экспозиции		Предельное влагонасыщение, %	Компоненты коэффициента диффузии, мм ² /сут		
	место проведения	продолжительность, годы		D_x	D_y	D_z
ВКУ-27Л	В исходном состоянии		0,56	2,1	2,2	0,065
	Москва	1	0,67	1,9	1,7	0,080
	Геленджик	1	0,55	1,5	1,4	0,095
ВКУ-39	В исходном состоянии		1,19	0,28	0,51	0,019
	Москва	1	1,23	0,28	0,43	0,020
		3	1,05	0,16	0,49	0,025
	Геленджик	1	1,10	0,20	0,36	0,025
		3	1,08	0,20	0,26	0,024
ВПС-47/7781	В исходном состоянии		0,94	0,34	0,33	0,009
	Москва	1	0,79	0,68	0,48	0,015
		3	0,56	0,58	0,38	0,043
	Геленджик	1	0,50	0,50	0,71	0,023
		3	0,54	0,62	0,88	0,100
ВПС-48/7781	В исходном состоянии		0,43	0,39	0,40	0,013
	Москва	1	1,19	0,35	0,31	0,020
		3	0,71	0,49	0,43	0,058
	Геленджик	1	0,91	0,38	0,29	0,022
		3	0,75	0,56	0,46	0,069
ВКУ-46	В исходном состоянии		1,40	0,21	0,20	0,026
	Москва	1	1,65	0,22	0,31	0,023
		3	1,27	0,28	0,25	0,028
	Геленджик	1	1,30	0,28	0,28	0,030
		3	1,24	0,33	0,31	0,031

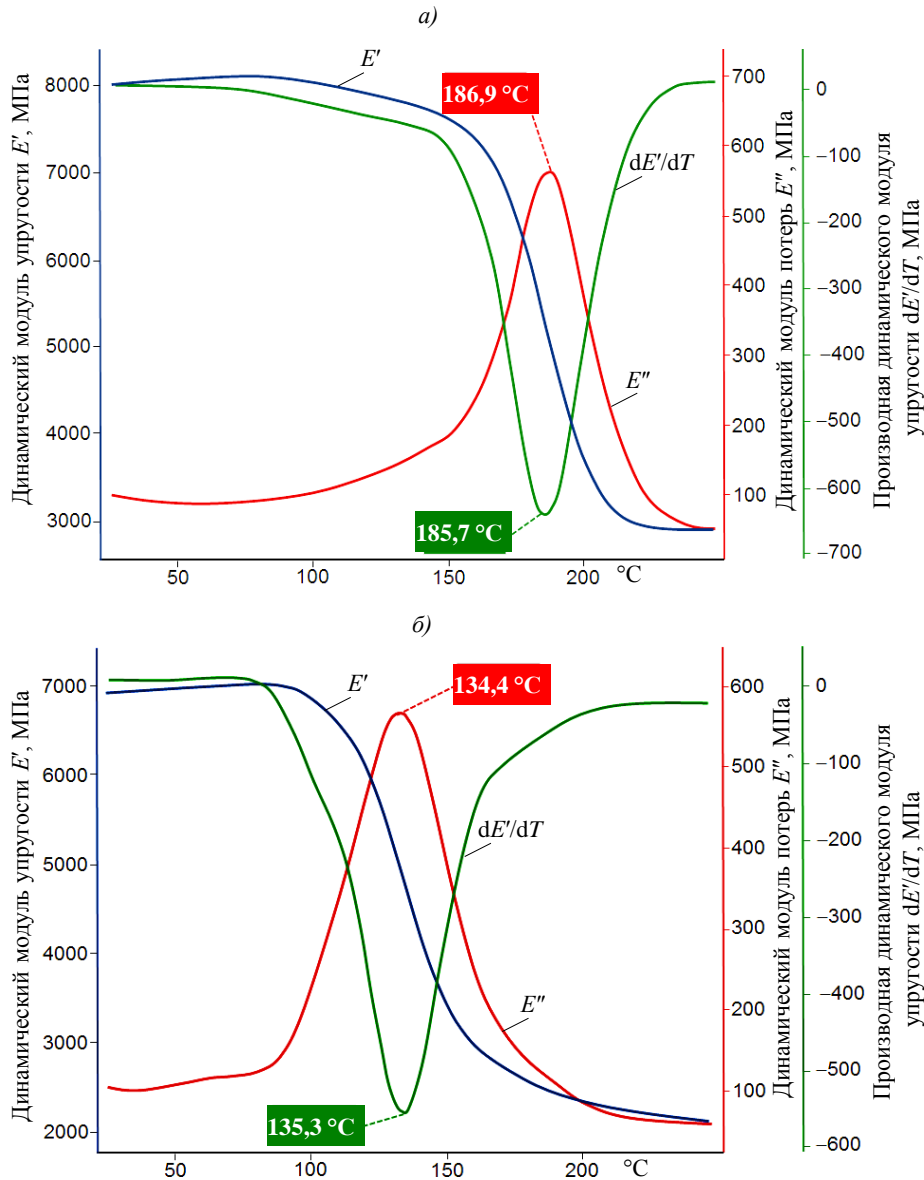


Рис. 3. Температурные зависимости E' , dE'/dT и E'' для исходных образцов углепластика ВКУ-46 после сушки (а) и увлажнения (б) при содержании воды 1,4 % (цвета осей соответствуют цвету кривых)

Температура стеклования связующего ВСП-3М для исходных высушенных образцов из углепластика ВКУ-46, определенная по экстремумам параметров dE'/dT и E'' α -перехода, составляет 186,3 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3, а). В образцах с содержанием воды 1,4 % (рис. 3, б) температура стеклования снижается на 51,4 $^{\circ}\text{C}$ и составляет 134,9 $^{\circ}\text{C}$. Такой эффект является убедительным доказательством пластификации водой данного расплавленного связующего, характерной для эпоксисоединений [13, 17, 18, 20, 22–27].

Результаты ДМА, представленные в табл. 7, содержат информацию о процессах доотверждения и деструкции расплавных связующих, развивающихся в открытых климатических условиях, во всей группе изученных ПКМ. Для этого достаточно проследить за изменением свойств высушенных образцов, чтобы исключить обратимое пластифицирующее воздействие влаги. В связующем ВСТ-1208 преобладают процессы доотверждения, которые в углепластике ВКУ-27Л увеличивают температуру стеклования на 3,5–4 $^{\circ}\text{C}$,

а в стеклопластике ВПС-47/7781 – на 21–26 °С за 3 года климатического воздействия. В связующем ВСЭ-1212 отчетливо прослеживается влияние армирующего наполнителя. В углепластике ВКУ-39 температура стеклования сохранилась на прежнем уровне, а в стеклопластике ВПС-4871 снизилась на 23–25,5 °С, что является признаком деструкции полимерной матрицы [20]. Подобные результаты получены ранее для материалов, экспонированных в течение 1 года в Москве и Геленджике [13].

Таблица 7

Температура стеклования эпоксидных матриц ПКМ, измеренная методом ДМА, в исходном состоянии, после 1 года и 3 лет старения в Москве и Геленджике

Полимерный композит	Место проведения испытания	Температура стеклования, °С, при старении матрицы								
		без кондиционирования			после сушки			после увлажнения		
		исходное	1 год	3 года	исходное	1 год	3 года	исходное	1 год	3 года
ВКУ-27Л	Москва	221,1	221,6	220,4	227,6	231,7	231,4	188,6	192,4	194,4
	Геленджик		221,6	220,4		231,7	231,4		192,4	194,4
ВКУ-39	Москва	185,9	172,9	171,1	193,4	193,6	192,6	143,3	144,0	147,3
	Геленджик		176,8	175,7		194,8	192,2		146,0	147,4
ВПС-47/7781	Москва	191,7	217,2	211,8	199,8	222,8	221,8	148,4	190,6	184,4
	Геленджик		208,0	211,1		221,0	226,0		184,8	186,4
ВПС-48/7781	Москва	211,3	189,6	182,3	215,8	197,4	192,8	183,8	149,3	150,3
	Геленджик		185,0	169,2		196,2	190,3		144,4	150,4
ВКУ-46	Москва	178,2	168,5	166,9	186,9	185,4	184,3	134,9	134,0	141,3
	Геленджик		170,3	169,2		184,3	185,6		139,6	141,3

Если выводы о химических превращениях эпоксидных ПКМ делать на основании ДМА образцов на стадиях термовлажностного или климатического воздействия без их предварительной сушки [32], то пластифицирующее действие содержащейся влаги можно ошибочно считать признаком деструкции. Например, если сопоставить изменение температуры стеклования образцов углепластика ВКУ-39 без кондиционирования (табл. 7), то после 3 лет экспонирования выявлено ее снижение на 10–15 °С, но такое снижение вызвано не деструкцией связующего ВСЭ-1212, а пластифицирующим действием влаги, так как после сушки экспонированных образцов значение температуры стеклования восстанавливается до исходного значения.

Показатели влагонасыщения образцов при температуре 60 °С и относительной влажности 98±2 % содержат важную информацию о пластификации расплавных связующих, в которых выявлены химические превращения – доотверждение и деструкция. По данным, приведенным в табл. 6, по сравнению с исходным состоянием трехлетнее экспонирование ПКМ не влияет на их предельное влагонасыщение в углепластике и изменяет этот показатель в стеклопластике: снижение с 0,94 до 0,54 % – в доотвержденном связующем ВСЭ-1208 и увеличение с 0,43 до 0,75 % – в связующем ВСЭ-1212 с выявленной деструкцией. Вследствие этого в предельно увлажненном состоянии температура стеклования в трех углепластиках остается стабильной (увеличение на 4–6 °С). В стеклопластике ВПС-47/7781 с доотвержденным связующим температура стеклования при предельном влагонасыщении возрастает на 38 °С, а в стеклопластике ВПС-48/7781 с деструктурированным связующим – уменьшается на 33 °С (табл. 7).

Заключения

Рассмотренные ранее результаты, полученные методами профилометрии, влагопереноса и ДМА, подтверждают причины изменения прочностных показателей ПКМ на основе расплавных связующих после 3 лет климатических испытаний в Москве и Геленджике.

Под воздействием температуры, влажности и солнечной радиации происходит деструкция эпоксидных матриц, проявляющаяся в деградации поверхностного слоя преимущественно на лицевой стороне пластин, доступной прямому воздействию ультрафиолета солнечного излучения. При деструкции снижается температура стеклования связующих, что способствует ускорению влагопереноса в направлении, перпендикулярном плоскости образцов. Деструкция более активно происходит в стеклопластиках, в которых уменьшение пределов прочности при сжатии и изгибе коррелирует со средней величиной неоднородности деструктированной поверхности.

Воздействие температуры и влажности в условиях открытой климатической площадки вызывает доотверждение связующего ВСТ-1208, что способствует повышению прочности углепластика ВКУ-27Л. Это связующее также доотверждается и в стеклопластике ВПС-47/7781, но эффект доотверждения не может компенсировать потери прочности из-за одновременно происходящего процесса деструкции.

Атмосферная влага и осадки способствуют увеличению влагосодержания в объеме ПКМ. Сорбированная влага оказывает обратимое пластифицирующее воздействие на расплавные эпоксидные матрицы и способствует дополнительному уменьшению прочностных показателей ПКМ. При определении эффектов старения ПКМ по показателям механической прочности необходимо выявлять влияние необратимых химических превращений (доотверждения, деструкции) на фоне обратимого пластифицирующего воздействия влаги. Для этого достаточно измерить механические показатели материалов без проведения кондиционирования и после полной сушки образцов.

По отношению к ПКМ климат Москвы менее агрессивен, чем климат Геленджика [13, 16, 17]. Однако в нескольких случаях механические показатели материалов, экспонированных 3 года в Москве, уменьшаются значительно, чем после такого же срока экспонирования в Геленджике, – например, показатель $\sigma_{в.и}$ для углепластика ВКУ-46, измеренный при 100 °С (табл. 2). Причиной такого изменения является действие внутренних напряжений, возникающих в ПКМ при прессовании [33]. В работах [34–36] показано, что при понижении температуры экспонирования уровень внутренних напряжений возрастает. В Москве за 3 года климатических испытаний температура воздуха более 130 раз снижалась <0 °С [15]. Из-за этого возросла плотность микротрещин в объеме эпоксидных матриц, повышая тем самым агрессивность холодного климата для ПКМ [35].

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова за участие в инструментальных измерениях.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 18-29-18029 «Исследование структурных изменений высокопрочных углепластиков авиационного назначения на основе наномодифицированного цианэфирного связующего в открытых климатических условиях при имитации полетных циклов».

Библиографический список

1. 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.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.

3. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавленного типа и тканей PORCHER // *Новости материаловедения. Наука и техника.* 2013. № 5. Ст. 01. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 28.03.2021).
4. 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.
5. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Хрульков А.В. Новое поколение материалов и технологий для изготовления лонжеронов лопастей вертолета // *Авиационные материалы и технологии.* 2014. № S2. С. 5–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-5-9.
6. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porsher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии.* 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
7. Старцев О.В., Прокопенко К.О., Литвинов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Дементьева Л.А. Исследование термовлажностного старения авиационного стеклопластика // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2009. № 8. С. 18–21.
8. Старцев О.В., Вапиров Ю.М., Деев И.С., Ярцев В.А., Кривонос В.В., Митрофанова Е.А., Чубарова М.А. Влияние длительного атмосферного старения на свойства и структуру углепластика // *Механика композитных материалов.* 1986. № 4. С. 637–642.
9. Старцев О.В., Мелетов В.П., Перов Б.В., Машинская Г.П. Исследования механизма старения органотекстолита в субтропическом климате // *Механика композитных материалов.* 1986. № 3. С. 462–467.
10. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенко 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.* 2016. № 6 (42). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
11. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имамединов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л // *Труды ВИАМ.* 2018. № 3 (63). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
12. Мишуров К.С., Мишкин С.И. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-39 // *Труды ВИАМ.* 2016. № 12 (48). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-8-8.
13. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ.* 2018. № 9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
14. Блазнов А.Н., Зимин Д.Е., Анисимов Е.Э., Сеницын А.В., Журковский Н.Е. Исследование долговечности композитов под воздействием нагрузки и повышенной влажности // *Научно-технический вестник Поволжья.* 2018. № 11. С. 98–101.
15. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Курносов А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // *Труды ВИАМ.* 2019. № 3 (75). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-105-114.
16. 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.
17. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // *Деформация и разрушение материалов.* 2010. № 11. С. 40–46.

18. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 12. С. 40–46.
19. 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.
20. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
21. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Влияние цвета полимерных композиционных материалов на режим эксплуатации защитно-декоративных покрытий в условиях воздействия природных климатических факторов // Региональная архитектура и строительство. 2016. № 1 (26). С. 59–67.
22. 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. P. 190–194.
23. Filistovich D.V., Startsev O.V., Kuznetsov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dementeva L.A. Effect of moisture on the anisotropy of the dynamic shear modulus of glass-reinforced plastics // Doklady Physics. 2003. Vol. 48. No. 6. P. 306–308.
24. 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. P. 77–81.
25. 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. P. 80–83.
26. Старцева Л.Т., Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диффузия влаги в стеклопластики после их климатического старения // Доклады академии наук. 2014. Т. 345. № 3. С. 305–309.
27. 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.
28. Старцев О.В., Медведев И.М., Кротов А.С., Панин С.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в природных условиях // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 7. С. 43–47.
29. Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В., Насонов А.Д., Скурыдин Ю.Г., Коваленко А.А., Никишин Е.Ф. Акустическая спектроскопия полимерных композитных материалов, экспонированных в открытом космосе // Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред: тр. Всерос. науч.-техн. конф. / под ред. О.В. Старцева, Ю.Г. Ворова. Барнаул, 1997. С. 32–39.
30. Старцев О.В., Лебедев М.П. Температура стеклования и характеристические температуры α -перехода аморфных полимеров на примере полиметилметакрилата // Высокомолекулярные соединения А. 2018. Т. 60. № 4S. С. 3–16.
31. Startsev O.V., Vapirov Yu.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of glass-transition temperatures for epoxy polymers obtained by methods of thermal analysis // Mechanics of Composite Materials. 2020. Vol. 56. P. 227–240.
32. Sousa J.M., Correia J.R., Cabral-Fonseca S. Durability of glass fibre reinforced polymer pultruded profiles: comparison between QUV accelerated exposure and natural weathering in a mediterranean climate // Experimental Technique. 2016. Vol. 40. P. 207–219.
33. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // Journal of Composite Materials. 1976. Vol. 10. P. 266–278.
34. Dutta P.K., Hui D. Low-temperature and freeze-thaw durability of thick composites // Composites. Part B. 1996. Vol. 27. P. 371–379.
35. Dutta P.K. Durability issues of composites in cold regions // Polymer Composites II. Applications of composites in infrastructure renewal and economic development. CRC Press, 2001. P. 125–136.
36. Jafari A., Ashrafi H., Bazli M., Ozbakkaloglu T. Effect of thermal cycles on mechanical response of pultruded glass fiber reinforced polymer profiles of different geometries // Composite Structures. 2019. Vol. 223. Art. 110959.