

УДК 620.193

Т.В. Коваль<sup>1</sup>, И.М. Велигодский<sup>1</sup>, А.А. Громова<sup>1</sup>**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ВЛАГИ НА СВОЙСТВА ПКМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ВСЭ-34 ПОСЛЕ 5 ЛЕТ ЭКСПОЗИЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116

*Исследовано пластифицирующее влияние влаги на температуру стеклования полимерного композиционного материала (ПКМ) на основе расплавленного эпоксидного связующего ВСЭ-34 с различными наполнителями. Испытания проводили в трех различных климатических зонах РФ: Москва, Геленджик, Сочи. Установлено снижение температур стеклования после 1 года и дальнейшее возрастание после 3 и 5 лет экспозиции. Влияние влаги на температуру стеклования ПКМ исследовали на образцах без дополнительного кондиционирования, а также после высушивания и увлажнения до стабилизации массы. Наблюдали линейную зависимость температуры стеклования от влагосодержания в ПКМ.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, климатические испытания, эпоксидиановая смола, углепластики, стеклопластики, влагосодержание, температура стеклования, коэффициент диффузии, прочность.

T.V. Koval<sup>1</sup>, I.M. Veligodsky<sup>1</sup>, A.A. Gromova<sup>1</sup>**STUDY OF THE PLASTICIZING EFFECT OF MOISTURE ON THE PROPERTIES OF VSE-34 BINDER BASED PCMS AFTER 5 YEARS EXPOSURE IN THE DIFFERENT CLIMATE ZONES**

*The plasticizing effect of moisture on the glass transition temperature of VSE-34 solvent-free epoxy binder based polymer composite materials (PCMs) with different reinforcement was studied. Natural weathering was performed in three climatic regions of Russia: Moscow, Gelendzhik, Sochi. It was shown that the glass transition temperature is significantly reduced after 1 year of exposure and then is gradually increased after 3 and 5 years of exposure. Samples were studied in «as-received» state as well as after drying and saturation by water till mass stabilization in order to investigate the moisture influence on PCMs' glass transition temperature. Linear relationship between glass transition temperature and moisture content was observed.*

**Keywords:** polymer composite materials, natural weathering, epoxy diene resin, CFRP, GFRP, moisture content, glass transition temperature, diffusion coefficient, strength.

<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**

Высокие удельные прочностные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) обуславливают их широкое применение в авиационной технике [1–3]. Для обеспечения надежности авиационных изделий чрезвычайно важно исследовать степень возможной деградации используемых ПКМ в условиях эксплуатации [4]. Одной из основных причин снижения прочности композиционных материалов является наличие влаги в их составе [5, 6].

Композиционные материалы, как правило, содержат переменное количество сорбированной влаги [7], а также химически связанную воду, которая является частью молекулярной структуры полимера. Сорбируемая влага в эпоксидной матрице ПКМ приводит к необратимым процессам, таким как гидролиз и активация функциональных групп в ходе доотверждения [5]. Накопленная влага также оказывает обратимое пластифицирующее воздействие на композит [4, 8]. В настоящее время данные о характере влияния влаги (обратимом или необратимом) на температуру стеклования встречаются довольно редко [9, 10]. В частности, для ПКМ на основе связующего ВСЭ-34 такие данные отсутствуют, в то время как этот показатель является основным для определения состояния полимерного связующего [11, 12].

Цель данной работы – исследование пластифицирующего влияния влаги на свойства ПКМ на основе эпоксидного расплавного связующего ВСЭ-34 после пяти лет экспозиции в различных климатических зонах.

### **Материалы и методы**

Одним из современных эпоксидных связующих, применяемых в авиастроении, является связующее ВСЭ-34 – на его основе разработан целый ряд ПКМ:

- углепластики ВКУ-45/3101, ВКУ-45/3105 и др.;
- стеклопластики ВПС-53/120, ВПС-53/Т-25(ВМП), ВПС-53/Ст-62002 и др. [13].

Композиты, изготовленные на основе эпоксидного связующего ВСЭ-34, предназначены в первую очередь для изготовления элементов деталей авиационной техники, эксплуатируемых при температурах от  $-60$  до  $+80$  °С [14]. Данное связующее создано на основе модифицированной эпоксидиановой смолы с комплексным отвердителем [15, 16]. Отличительной чертой связующего является способность к отверждению при температурах  $<160$  °С [13]. Свойства связующего ВСЭ-34 приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Свойства связующего ВСЭ-34**

Свойства	Значения свойств
Внешний вид	Вязкая пластичная масса кремового цвета, не содержащая посторонних включений
Вязкость по Брукфильду при температуре $70,0 \pm 1,0$ °С, Па·с	10–150
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	Не менее 140
Время гелеобразования при температуре $110 \pm 2$ °С, мин	Не более 60

Для оценки влияния типа наполнителя на изменение свойств ПКМ при длительном климатическом старении использованы различные наполнители: углеродный жгут марки Т-700GS 12К, стекловолокно марки РВМПН-10-1200 (ТУ 5952-146-05786904–98) и равнопрочная углеродная ткань Rogher (артикул 3692) [17, 18].

Для натурной экспозиции использовали образцы в виде плит размером  $300 \times 300$  мм с квазиизотропной структурой армирования  $[0^\circ/\pm 45^\circ/90^\circ]_s$ . Схема армирования ПКМ приведена на рис. 1.

Препрег марки ВПС-53/Р-1200 представляет собой однонаправленный стеклопластик, состоящий из стекловолокна РВМПН-10-1200 и связующего ВСЭ-34 [11] со следующими свойствами:

- массовая доля связующего  $28 \pm 2$  %;
- поверхностная плотность препрега  $406 \pm 20$  г/м<sup>2</sup>;
- поверхностная плотность наполнителя в препреге  $292 \pm 18$  г/м<sup>2</sup>;
- толщина монослоя стеклопластика  $0,20 \pm 0,22$  мм;

– предел прочности при растяжении при температуре 20 °С стеклопластика со схемой армирования [0°/90°] – не менее 800 МПа.

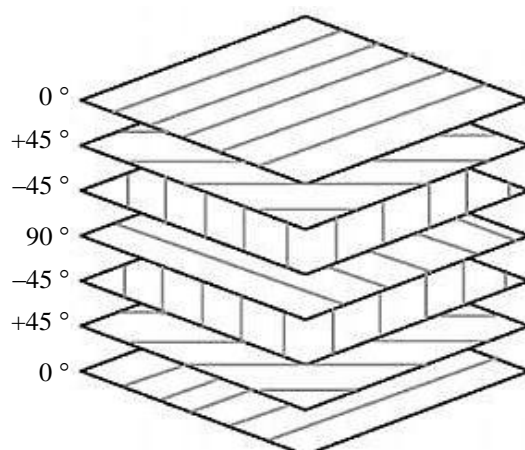


Рис. 1. Структура армирования исследуемых полимерных композиционных материалов

Препрег углепластика марки ВКУ-45/3692 на основе равнопрочной углеродной ткани марки 3692 со связующим ВСЭ-34 [16, 19] имеет модуль упругости при растяжении не менее 55 ГПа при температуре 20 °С [2].

Препрег углепластика марки ВКУ-45Ж выполнен с применением однонаправленного углеродного наполнителя Т-700GC 12К и связующего ВСЭ-34. Предел прочности углепластика при растяжении со схемой армирования [0°/90°] при температуре 20 °С составляет не менее 1100 МПа [2].

Климатические испытания образцов из ПКМ проводили в трех климатических зонах: приморской атмосфере умеренно теплого климата с мягкой зимой (г. Геленджик), промышленной атмосфере умеренного климата (г. Москва) и приморской атмосфере теплого влажного климата (г. Сочи). Средние (суммарные) значения основных климатических факторов при проведении натуральных климатических испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Средние (суммарные) значения основных климатических факторов  
на испытательных площадках**

Параметр	Среднее значение (сумма за год) параметра		
	в приморской атмосфере умеренно теплого климата с мягкой зимой (г. Геленджик)	в промышленной атмосфере умеренного климата (г. Москва)	в приморской атмосфере теплого влажного климата (г. Сочи)
Средняя температура воздуха, °С	15,5	7,9	14,9
Средняя относительная влажность, %	70	72	77
Количество осадков, мм	629,2	501,9	1518
Средняя скорость ветра, м/с	3,2	1,4	–
Доза суммарной солнечной радиации, МДж/м <sup>2</sup>	4865	4343	5112
Доза УФ-радиации, МДж/м <sup>2</sup>	16	15	–

Натурную экспозицию образцов из ПКМ проводили в течение 5 лет. Образцы располагали под углом 45 градусов с ориентацией на юг.

После проведения натуральных испытаний плиты из ПКМ разрезали на образцы соответствующих размеров, заданных в методиках испытаний на прочность при изгибе, влагопоглощение, температуру стеклования, коэффициент диффузии.

Для определения содержания влаги образцы взвешивали и подвергали сушке при температуре 60 °С над прокаленным силикагелем до достижения постоянной массы в соответствии с СТО 1-595-591-473–2015.

Оценку прочности при сжатии исследуемых композиционных материалов после 5 лет экспозиции проводили по ГОСТ 25.602–80 при комнатной (20 °С) и повышенной (80 °С) температурах.

Измерение температуры стеклования проводили после 1, 3 и 5 лет испытаний. Для изучения пластифицирующего влияния влаги и необратимой деградации свойств связующего после 5 лет экспозиции подготовлены три группы образцов. Образцы первой группы подвергали испытаниям сразу после натурной экспозиции. Вторую часть предварительно увлажняли до предельного влагонасыщения. Третью группу образцов перед испытаниями высушивали до постоянной массы.

Определение температур стеклования образцов из ПКМ (согласно СТО 1-595-36-464–2015) осуществляли методом динамического механического анализа (ДМА). Измерения проводили с частотой 1 Гц при трехточечном изгибе в среде гелия в условиях непрерывного нагрева с заданной скоростью. Из полученных температурных зависимостей определяли температурный переход материала из стеклообразного состояния в высокоэластичное ( $\alpha$ -переход). За температуру стеклования принимали пик значений модуля потерь. В работе [20] показано, что пик значений модуля потерь является приемлемым параметром для определения температуры стеклования образцов из ПКМ.

Для определения коэффициентов диффузии из центральной части плит экспонированных ПКМ вырезали пластины с соотношением сторон: 100×10 мм, 100×25 мм и 100×50 мм, а также 10×100 мм, 25×100 мм и 50×100 мм. Такая геометрическая форма образцов позволяет математически учесть влияние кромочных эффектов, а именно – ускоренной диффузии влаги вдоль волокон наполнителя через трещины и иные дефекты материала на поврежденных при резке торцах пластины. Образцы высушивали до постоянной массы, а затем насыщали влагой до достижения предельного влагосодержания. Пример получения кинетической кривой представлен на рис. 2, более подробно методика описана в работе [21].

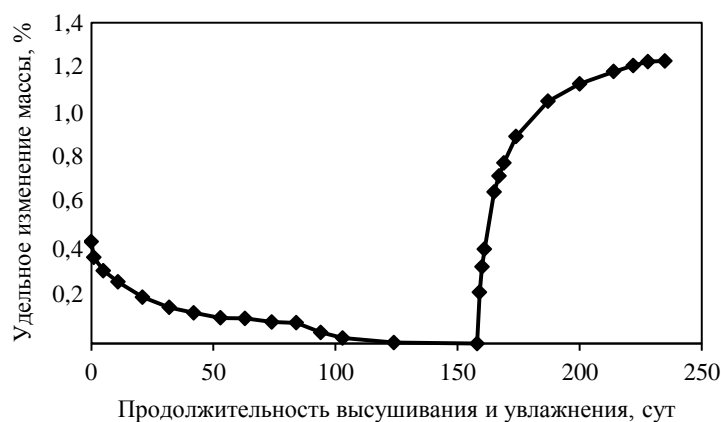


Рис. 2. Кинетическая кривая, полученная при определении коэффициента диффузии, для углепластика ВКУ-45Ж в течение 5 лет экспозиции в г. Сочи

Коэффициент диффузии для каждого образца в соответствии с СТО 1-595-591-473–2015 (по методу Б) определяли по зависимости изменения массы влаги от продолжительности насыщения. На полученной кинетической кривой определяли участок линейного возрастания функции влагосодержания и значение ординаты, соответствующее значению на плато функции. Указанные параметры использовали для расчета коэффициента диффузии по формуле

$$D_i = \pi \left( \frac{h}{4M_{\text{пред}}} \right)^2 \left( \frac{M_{\text{кон}} - M_{\text{нач}}}{\sqrt{t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}}} \right)^2,$$

где  $h$  – толщина образца;  $M_{\text{пред}}$  – предельное (равновесное) влагосодержание;  $M_{\text{нач}}$ ,  $M_{\text{кон}}$ ,  $t_{\text{нач}}$  и  $t_{\text{кон}}$  – соответственно начальное и конечное влагосодержание и время на линейной части кинетической кривой.

Для расчета коэффициента диффузии для бесконечной пластины по экспериментальным данным, полученным на образцах конечных размеров, необходимо найти значения коэффициентов диффузии влаги через торцы образца и в трансверсальном направлении через слой полимерной матрицы в неповрежденной части образца. В этом случае общий коэффициент диффузии влаги в образцах конечного размера представляют в виде

$$D_i = D_0 + \frac{d_L}{L_i^2} + \frac{d_W}{W_i^2},$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии влаги в направлении, перпендикулярном плоскости лицевой и оборотной поверхности образца (далее – в трансверсальном направлении);  $\frac{d_L}{L_i^2}$  и  $\frac{d_W}{W_i^2}$  – слагаемые, характеризующие вклад диффузии через кромки образца по длине и по ширине соответственно (кромочный эффект).

Затем находили решение системы уравнений для каждого образца, для этого переменную влагопереноса выражали через величину кромки по длине ( $d_L$ ) и ширине ( $d_W$ ), усредненные значения которых подставляли в исходное уравнение и получали коэффициенты диффузии в трансверсальном направлении для каждого образца за вычетом кромочных эффектов. Полученные значения коэффициента диффузии в трансверсальном направлении для шести образцов усредняли.

### Результаты и обсуждение

В результате испытаний показано (рис. 3), что содержание влаги во всех исследованных ПКМ незначительно зависит от зоны экспонирования. У образцов из углепластика содержание влаги варьируется в пределах 0,44–0,50 %, для стеклопластиков: 0,82–0,87 %.

Для стеклопластика наблюдается практически в 2 раза большее содержание влаги в образцах после экспозиции, что свидетельствует о более низкой климатической стойкости и приводит к большим изменениям механических характеристик и температуры стеклования после натурной экспозиции.

Большее влагонасыщение стеклопластика по сравнению с углепластиковыми может быть обусловлено химической природой стекловолокна, которое представляет собой примеси оксидов и солей металлов (преимущественно натрия и кальция) в диоксиде кремния. Согласно исследованию в работе [22] гидрофильные оксиды металлов в составе стекла способствуют образованию щелочной реакции при контакте с водой,

из-за чего на поверхности стекла образуется полимолекулярная пленка воды, обладающая щелочной средой, которая влияет на полимерную матрицу вблизи поверхности раздела фаз. В результате диффузии воды к гидрофильным группам в матрице на поверхности раздела возникает осмотическое давление, способствующее образованию трещин, расслоению материала и увеличению его пористости.

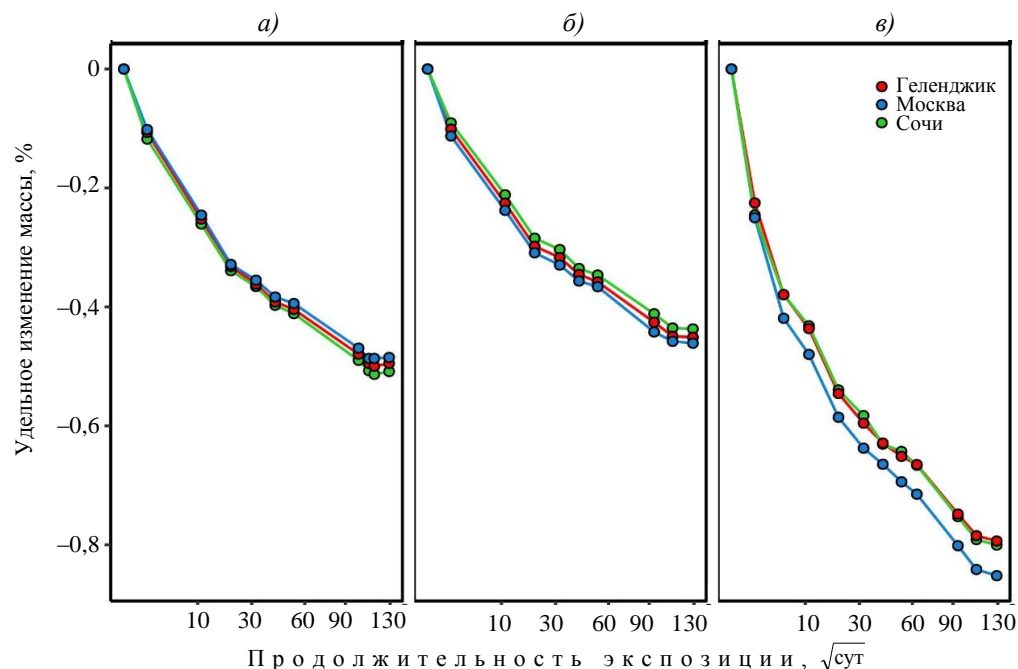


Рис. 3. Десорбционные кривые образцов из полимерных композиционных материалов после 5 лет климатических испытаний: а – углепластик ВКУ-45/3692; б – углепластик ВКУ-45Ж; в – стеклопластик ВПС-53/Р-1200

Для образцов из стеклопластика по истечении времени экспозиции наблюдали значительную деструкцию связующего, приведшую к оголению волокон наполнителя. Из рассмотренных ПКМ данный материал демонстрирует наименьшую климатическую стойкость. Наблюдаются значительные отличия между лицевой и оборотной стороной (рис. 4). Ввиду нарушения однородности поверхности лицевой стороны материала ВПС-53/Р-1200, корректное измерение его толщины затруднено, в связи с чем коэффициенты диффузии для стеклопластика не рассчитывали из-за большой погрешности измерения.



Рис. 4. Макроструктура поверхности образца из стеклопластика ВПС-53/Р-1200 с лицевой (а) и оборотной (б) сторон после 5 лет климатических испытаний

Полученные при расчете коэффициенты диффузии для каждого образца углепластика показали схожие значения у образцов с размерами: 100×10 мм и 10×100 мм; 100×25 мм и 25×100 мм; 100×50 мм и 50×100 мм, что подтверждает квазиизотропную структуру материала и свидетельствует о сопоставимых скоростях диффузии в направлениях длины и ширины. Коэффициенты диффузии в ряду размеров 10–25–50 мм (по длине или ширине) снижаются для всех исследуемых образцов, что свидетельствует о выраженном кромочном эффекте, проявляющемся в ускоренном переносе влаги вдоль направления волокон наполнителя, вследствие чего у образцов меньшей площади наблюдается большая скорость удельного увеличения массы.

Результаты определения коэффициентов диффузии (в трансверсальном направлении) для ПКМ после 5 лет экспозиции в различных климатических зонах, представленные в табл. 3, показали схожие значения. Значения предельного влагосодержания указанных образцов также демонстрируют незначительные различия в зависимости от зоны экспонирования, сопоставимые с погрешностью взвешивания, которое осуществлялось на электронных аналитических весах марки CAUX 320 с классом точности 1, дискретностью отсчета 0,1 мг, пределами допускаемой погрешности при эксплуатации  $\pm 1$  мг. Отсутствие существенных различий влияния климатических зон на коэффициенты диффузии и предельное влагосодержание обусловлено высокой климатической стойкостью ПКМ, наполненных углеродным волокном.

Таблица 3

**Влагосодержание и коэффициенты диффузии исследованных полимерных композиционных материалов в зависимости от зоны экспонирования**

Углепластик	Предельное влагосодержание, %			Коэффициент диффузии в трансверсальном направлении $D_0$ , мм <sup>2</sup> /сут		
	Геленджик	Москва	Сочи	Геленджик	Москва	Сочи
ВКУ-45Ж	1,34	1,33	1,26	0,030	0,026	0,030
ВКУ-45/3692	1,51	1,50	1,48	0,028	0,030	0,032

В табл. 4 представлены результаты исследования предела прочности при сжатии при комнатной и повышенной температурах после 5 лет климатических испытаний.

Для стеклопластика ВПС-53/Р-1200 наблюдается значительное снижение прочности при сжатии: до 38 % – при комнатной температуре и 36 % – при повышенной (80 °С) температуре испытания, что может быть связано с негативным влиянием значительного количества сорбированной стеклопластиком влаги – в ~1,8 раза больше, чем для углепластиков. Прочность при сжатии углепластиков снижается в меньшей степени: до 24 % – для ВКУ-45Ж и 6 % – для ВКУ-45/3692 при комнатной температуре и до 31 и 15 % соответственно при повышенной (80 °С) температуре испытания.

Наибольшее снижение прочности стеклопластика ВПС-53/Р-1200 наблюдается после экспозиции в промышленной атмосфере умеренного климата (г. Москва) и при морской атмосфере теплого влажного климата (г. Сочи), что также сопровождается наименьшими значениями температуры стеклования.

При исследовании температуры стеклования установлено, что вне зависимости от вида наполнителя и района экспонирования в течение первого года температура стеклования снижается в среднем на 30 °С (рис. 5). В течение следующих четырех лет для всех исследованных образцов зафиксирован последовательный рост температуры стеклования. Такая зависимость может свидетельствовать о протекании процессов доотверждения полимерной матрицы [23–25], поскольку, как показано в работе [5],

необратимая деградация материала и наличие влаги в ПКМ после натурной экспозиции приводят к снижению температуры стеклования, а доотверждение проявляется в ее повышении.

Таблица 4

**Механические свойства\* полимерных композиционных материалов на основе связующего ВСЭ-34 после 5 лет климатических испытаний**

Материал	Зона экспонирования	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	80
Стеклопластик ВПС-53/P-1200	В исходном состоянии	$\frac{610-640}{630}$	$\frac{500-575}{530}$
	Геленджик	$\frac{465-580}{520}$	$\frac{430-450}{440}$
	Сочи	$\frac{370-440}{390}$	$\frac{310-355}{340}$
	Москва	$\frac{445-485}{470}$	$\frac{325-385}{360}$
Углепластик ВКУ-45Ж	В исходном состоянии	$\frac{630-700}{660}$	$\frac{520-560}{545}$
	Геленджик	$\frac{460-530}{510}$	$\frac{350-410}{375}$
	Сочи	$\frac{465-540}{500}$	$\frac{390-510}{435}$
	Москва	$\frac{460-530}{500}$	$\frac{360-460}{405}$
Углепластик ВКУ-45/3692	В исходном состоянии	$\frac{560-650}{610}$	$\frac{540-725}{650}$
	Геленджик	$\frac{610-670}{634}$	$\frac{530-610}{580}$
	Сочи	$\frac{590-700}{628}$	$\frac{570-640}{600}$
	Москва	$\frac{520-610}{572}$	$\frac{500-580}{554}$

\*В числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее.

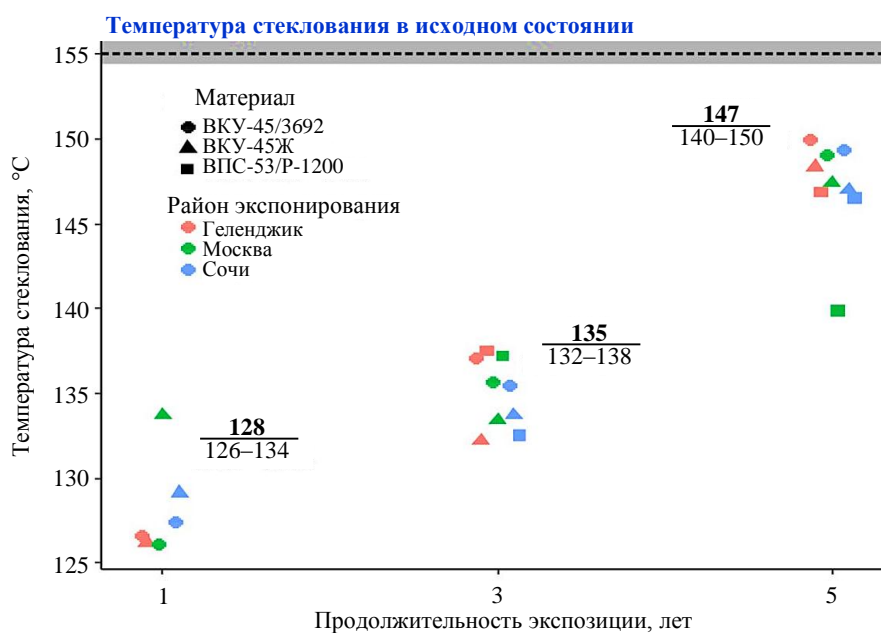


Рис. 5. Изменение температуры стеклования в процессе климатической экспозиции (в числителе – среднее значение, в знаменателе – минимальное и максимальное)

Для образцов из ПКМ после 5 лет натурной экспозиции в данной работе использован алгоритм, предложенный в работе [5]. Согласно указанному методу, для кондиционированных образцов (высушивание либо увлажнение) и ПКМ без кондиционирования (сразу после экспозиции) методом ДМА определяли температуру стеклования. Такая схема позволяет оценить такие эффекты, как деструкция связующего, его доотверждение, а также пластифицирующее влияние влаги на полимер.

По результатам исследования температуры стеклования ПКМ с дополнительным кондиционированием (рис. 6) установлено, что температура стеклования ПКМ, достигших предельного влагосодержания, не зависит от зоны экспонирования и типа наполнителя и находится в интервале значений  $117 \pm 4$  °С.

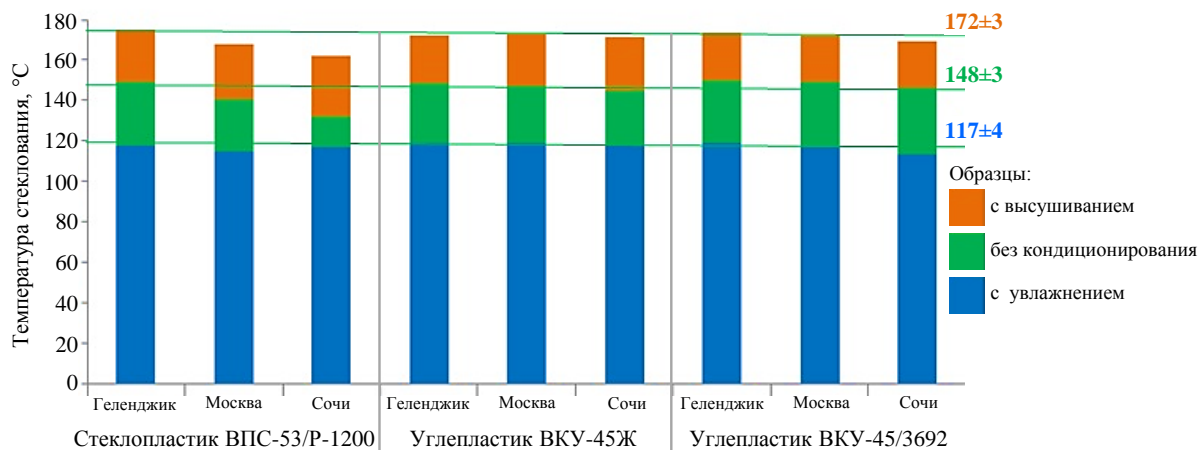


Рис. 6. Влияние зоны экспонирования и степени увлажнения на температуру стеклования полимерного композиционного материала

Температура стеклования для стеклопластика ВПС-53/P-1200 без кондиционирования и после высушивания в зависимости от зоны экспонирования снижается в ряду Геленджик>Москва>Сочи, следовательно, наблюдаемое снижение температуры стеклования обусловлено необратимой деградацией свойств связующего в составе стеклопластика.

Согласно обзорным данным [4], негативное климатическое воздействие на связующее в ПКМ возрастает по мере перехода от холодного сухого к теплому влажному и тропическому климату. Таким образом, ожидаемым результатом в данной работе было бы получение снижения механических свойств и температуры стеклования в ряду Москва>Геленджик>Сочи. Однако результаты данного исследования показывают большее снижение значений температуры стеклования и предела прочности при сжатии в случае экспозиции в Москве, по сравнению с Геленджиком. Причиной такого эффекта могли послужить внутренние напряжения в ПКМ, закладываемые на стадии прессового формования [9]. К аналогичному эффекту приводит и деструкция, возникающая при замерзании сорбированной влаги в микропорах и трещинах связующего. Поскольку в климатической зоне Москвы количество переходов через точку замерзания воды многократно больше, чем в Геленджике, данный эффект может ощутимо повлиять на состояние связующего и ПКМ в целом [22].

Температура стеклования образцов углепластиков без кондиционирования вне зависимости от зоны экспонирования находится в диапазоне значений  $148 \pm 3$  °С. С использованием однофакторного дисперсионного анализа показано, что для исследованных углепластиков не выявлено существенных различий в значениях температуры

стеклования: фактические значения отношения Фишера меньше его критического значения –  $F_{\text{крит}} = 3,89$  при уровне значимости  $\alpha = 0,05$ .

Температура стеклования высушенных образцов углепластика независимо от вида наполнителя находится в области значений  $172 \pm 3$  °С. Высокие значения температуры стеклования для указанных образцов обусловлены удалением свободной влаги из материала в процессе высушивания при температуре 60 °С на протяжении 130 сут.

Отсутствие существенных различий в температурах стеклования образцов из углепластика свидетельствует об их высокой климатической стойкости, не позволяющей выявить различия между влиянием разных климатических зон на состояние связующего в ПКМ.

По результатам исследований образцов из ПКМ без кондиционирования, а также с дополнительными высушиванием и увлажнением показано наличие линейной зависимости между температурой стеклования и содержанием влаги в образцах из ПКМ вне зависимости от типа наполнителя и зоны экспозиции. На рис. 7 показано, что с ростом влагонасыщения у всех образцов наблюдается значительное снижение температуры стеклования – более чем на 50 °С. Данный эффект можно объяснить пластифицирующим влиянием влаги на эпоксидное связующее ВСЭ-34.

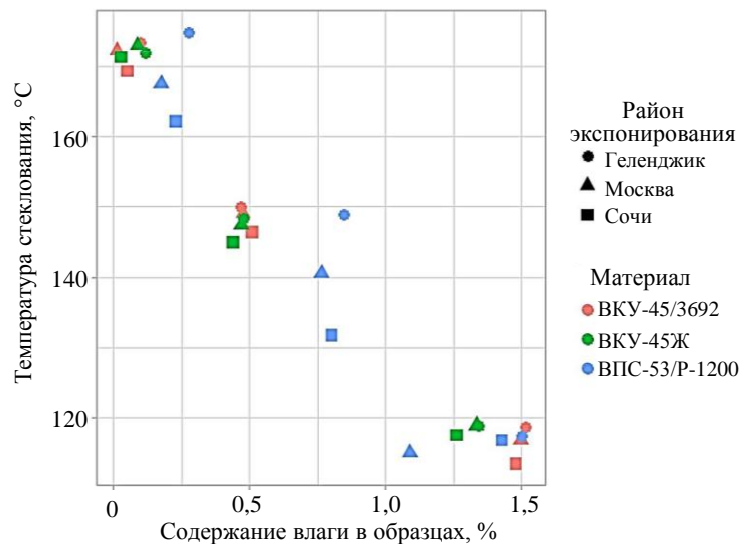


Рис. 7. Влияние содержания влаги на температуру стеклования полимерной матрицы в полимерном композиционном материале

### Заключения

После существенного снижения за первый год экспозиции температура стеклования непрерывно возрастает и после 5 лет испытаний стремится к исходному значению, что связано с процессами доотверждения связующего.

Для стеклопластиков на основе связующего ВСЭ-34 наблюдается значительное снижение прочностных свойств (до 38 % – при комнатной температуре и до 36 % – при повышенной), в то время как для углепластиков на основе этого связующего снижение прочности существенно меньше: не более 24 % – для ВКУ-45Ж и 6 % – для ВКУ-45/3692 при комнатной температуре и 31 и 15 % соответственно при повышенной температуре испытания.

После 5 лет испытаний температура стеклования исследованных углепластиков не имеет статистически значимых различий в зависимости от климатической зоны. Отсутствуют также существенные различия в значениях коэффициентов диффузии

и предельного влагосодержания углепластиков, что обусловлено высокой климатической стойкостью исследованных углепластиков.

Для исследованного стеклопластика – как для образцов без дополнительного кондиционирования, так и после высушивания – значения температуры стеклования в зависимости от зон экспозиции снижаются в ряду Геленджик>Москва>Сочи.

Показано пластифицирующее влияние сорбированной влаги на эпоксидное связующее ВСЭ-34 в составе ПКМ – зависимость температуры стеклования от массовой доли влаги в материале может быть описана линейной функцией.

Бóльшие значения коэффициента диффузии для меньших площадей поверхности образца свидетельствуют о наличии кромочного эффекта, влияние которого, в свою очередь, учтено при расчете коэффициента диффузии в трансверсальном направлении в центральной неповрежденной части образца.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории прочности и надежности материалов воздушного судна ФГУП «ВИАМ» за проведение механических испытаний образцов из ПКМ и сотрудникам лаборатории климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов за проведение натурной экспозиции образцов и анализ метеорологических данных.

### 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. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // *Труды ВИАМ*. 2018. № 5 (65). Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 18.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
6. Soles C.L., Yee A.F. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2000. Vol. 38. No. 5. P. 792–802. DOI: 10.1002/(sici)1099-0488(20000301)38:53.O.CO;2-H.
7. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K. et al. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // *Polymer Testing*. 2018. Vol. 65. P. 281–296. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.007.
8. Neuser S., Michaud V. Effect of aging on the performance of solvent-based self-healing materials // *Polymer Chemistry*. 2013. Vol. 4. No. 18. P. 4993–4999. DOI: 10.1039/c3py00064h.
9. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ*. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 18.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

10. Sharp N., Li C., Strachan A., Adams D., Pipes R.B. Effects of water on epoxy cure kinetics and glass transition temperature utilizing molecular dynamics simulations // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2017. Vol. 55. No. 15. P. 1150–1159. DOI: 10.1002/polb.24357.
11. Lu M.G., Shim M.J., Kim S.W. Effects of moisture on properties of epoxy molding compounds // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81. No. 9. P. 2253–2259. DOI: 10.1002/app.1664.
12. Zhou J., Lucas J.P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature // *Polymer*. 1999. Vol. 40. No. 20. P. 5513–5522. DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00791-5.
13. Коваленко А.В., Гуревич Я.М., Лукина А.И., Соколов И.И. Исследование комплекса технологических и эксплуатационных свойств сферопластика на основе эпоксидного связующего // *Пластические массы*. 2020. № 5–6. С. 52–54.
14. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 18.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
15. Иванов Н.В., Гуревич Я.М., Хасков М.А., Акмеев А.Р. Изучение режима отверждения связующего ВСЭ-34 и его влияния на механические свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-50-55.
16. Markevich M.A., Kuzaev A.I., Sakhonenko L.S., Vladimirov L.V., Pekarskii V.A., Brusilovskii M.G. Synthesis, Structure and Properties of Epoxydiane Polymers. *Polymer Science U.S.S.R.* // 1984. Vol. 26. No. 3. P. 687–695. DOI: 10.1016/0032-3950(84)90408-8.
17. 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 Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
18. Molchanov E.S., Yudin V.E., Kydralieva K.A., Elokhovskii V.Y. Comparison of the thermomechanical characteristics of porcher carbon fabric-based composites for orthopaedic applications // *Mechanics of Composite Materials*. 2012. Vol. 48. No. 3. P. 343–350. DOI: 10.1007/s11029-012-9281-7.
19. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2017. № 6 (54). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 18.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7.
20. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. № SP2. С. 104–113.
21. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ*. 2014. № 7. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 18.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.
22. Корецкая Л., Александрова Т. Структурные изменения неизбежны. Влияние воды на свойства стеклопластиков // *Полимерные трубы*. 2011. № 1 (31). С. 38–41.
23. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 1. Aging mechanisms // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. No. 10. P. 993–1000. DOI: 10.1134/S0036029520100110.
24. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 2. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and through thickness gradient of properties // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011. No. 10. P. 1001–1007. DOI: 10.1134/S0036029511100077.
25. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. No. 4. P. 323–329. DOI: 10.1134/S0036029512040040.