

УДК 541.64:539.2

Н.С. Перов¹, А.И. Гуляев¹**О НЕОБХОДИМОСТИ УЧЕТА ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МАТРИЦЕЙ ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ СРОКА ИХ СЛУЖБЫ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-75-85

Рассматривается правомерность применения модели аддитивного накопления повреждений для прогнозирования срока службы полимерных композиционных материалов при испытаниях, имитирующих различные условия эксплуатации. Проведены исследования структуры и молекулярной подвижности нового перспективного углепластика на основе циануратного связующего в различных естественных и искусственных средах. Результаты проведенных исследований релаксационных свойств и микроструктуры полимерной матрицы углепластика показывают, что морфология и количественные характеристики микроструктуры зависят от вида и длительности климатического воздействия на углепластик.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.3. «Моделирование и прогнозирование климатической стойкости» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: углепластик, климатические испытания, структурная неоднородность, микрофазовое расслоение, релаксационные свойства, деградация, старение.

Validity of application of the damage additive accumulation model for polymer composite materials service life forecasting at the tests simulating different operating conditions is considered. Molecular mobility and structure of new promising carbon fiber polycyanurate composite are studied in different natural and artificial environments. Results of researches of the composite polymeric matrix relaxation properties and microstructure show that the morphology and quantitative characteristics of microstructure depend on type and duration of exposure.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 18.3. «Modeling and forecasting of climatic firmness» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: carbon fiber polymer composite, climatic tests, structural heterogeneity, microphase separation, relaxation properties, degradation, aging.

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

Основной проблемой при создании современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) является обеспечение гарантированного уровня их физико-механических свойств в течение длительных сроков эксплуатации. Корректный прогноз изменения их свойств вследствие протекания химических и физических процессов в результате воздействия эксплуатационных и климатических факторов является одним из ключевых вопросов, ограничивающих применение ПКМ в силовых элементах конструкций [1–5]. В связи с этим на первый план выходят проблемы прогнозирования работоспособности материала в различных средах, однако изначально при определении свойств исходного материала может быть заложена большая неопределенность.

Во-первых, процесс старения может протекать по-разному для материалов с различными терми-

ческой предысторией получения и степенью отверждения; в ряде случаев определенные характеристики материала (в частности, прочность) в процессе эксплуатации на начальном этапе могут даже возрастать. Эти изменения могут происходить, например, вследствие снятия внутренних напряжений, достижения макромолекулами оптимальной конформации, протекания процессов сшивания между функциональными группами, взаимодействие которых ранее было затруднено по стерическим причинам. Доупаковка макроцепей полимерной матрицы может быть облегчена сорбцией дополнительной влаги.

Вторая проблема связана с необходимостью с высокой точностью зафиксировать изменения свойств материала за время, которое меньше назначенных сроков эксплуатации изделия в 3–5 раз. Климатические испытания необходимо провести в представительных условиях натурной

экспозиции, соответствующих по своим усредненным метеопараметрам данным за последние десять лет. Учет условий экспозиции чрезвычайно важен, поскольку прогнозирование изменения свойств материала на длительный срок основано на экстраполяции полученных значений свойств в область, значительно превышающую интервал экспериментально полученных данных.

Натурные испытания включают в себя факторы сезонных и суточных изменений температур, влаги, воздействия солнечной радиации, включая УФ излучение, воздействия загрязнений, промышленных газов и т. д. При этом действие природных факторов в процессе натурной экспозиции может быть оценено лишь в совокупности. Практически же требуется дать оценку сохраняемости свойств и прогноз их изменения в условиях воздействия всех возможных климатических факторов, характерных для зон эксплуатации изделия [4, 5].

Дополнительная сложность при прогнозировании изменения свойств ПКМ обусловлена их макронеоднородностью и выраженной анизотропией и состоит в том, что структурные составляющие ПКМ характеризуются различной зависимостью свойств от интенсивности и длительности воздействия факторов окружающей среды. Углеродные волокна при температурах до 200°C и воздействии большинства эксплуатационных факторов не претерпевают существенных изменений, в то время как состояние полимерной матрицы и граничного слоя «волокно–матрица» в этих условиях может значительно меняться.

Из всего вышеприведенного следует, что более надежно прогнозируются свойства материалов с относительно невысокой климатической стойкостью на сроки, в 2–3 раза превышающие продолжительность натурной экспозиции. Прогнозирование изменения свойств материалов с повышенной климатической стойкостью на предельные сроки эксплуатации, как это ни парадоксально, сопряжено с нарастающей ошибкой, тем большей, чем больше назначенный ресурс эксплуатации. В этих случаях прогнозирование свойств материала должно опираться на определенные модельные представления, которые невозможны без раздельного учета физических и химических процессов, влияния коррозионно-активных сред и компонентов, воздействия УФ излучения и т. п. [6, 7].

Распространена точка зрения, что срок службы материала можно определить экспериментально, по возможности точно моделируя условия его хранения или эксплуатации, либо проводя натурные испытания в наиболее агрессивных природных средах. Наиболее достоверными в этом плане являются долгосрочные натурные испытания в ожидаемых условиях эксплуатации, однако продолжительность таких испытаний в большинстве случаев для разработчиков материалов и конструкторов авиационной техники недопустимо велика.

Задачи прогноза обычно решаются эмпирическими, полуэмпирическими и неэмпирическими методами. *Эмпирическое прогнозирование* проводится по результатам многофакторных испытаний образцов ПКМ или полимерных матриц. Его основой являются методы математической статистики, факторный анализ, теория планирования эксперимента. Определяемые в ходе такого прогнозирования параметры могут быть связаны только с конкретным видом или даже маркой связующего и не имеют заранее определенного физического смысла. Однако в случае натурных испытаний они наиболее полно учитывают воздействие природных и эксплуатационных факторов.

При *неэмпирическом прогнозировании* проводится лабораторное изучение физико-химических процессов, приводящих к изменению свойств полимера. Параметры, определяемые в ходе такого прогнозирования, имеют определенный физический смысл, и поэтому существует принципиальная возможность их расчета или измерения независимыми методами. Методы неэмпирического прогнозирования являются наиболее строгими и точными. Однако даже в этом случае необходимо учитывать изменение структурно-физического состояния материала, которое может вызвать изменение констант скорости и количественных протекающих последовательных и параллельных элементарных химических реакций, вплоть до смены механизма процесса, ответственного за изменение свойств в целом. Но поскольку кинетика химических превращений чувствительна к структурно-физическим свойствам полимеров, то и скорость старения материала также будет зависеть от его структуры в тот или иной момент времени. Очевидно также, что точность прогноза на основании этого метода будет целиком определяться корректностью установления механизмов старения и полной имитации воздействующих факторов.

Указанные ранее ограничения выводят на первый план комбинированный метод прогнозирования [7–9]. Основа метода – принцип суперпозиции или аддитивного суммирования изменений свойств материала в разных условиях (ускоренные испытания и испытания в натуральных условиях чередуются). Аддитивность предполагает, что сумма изменений свойств материала не зависит от порядка воздействия разных условий на материал.

Математическим выражением принципа суперпозиции является известное уравнение Бейли, согласно которому при переменном воздействии срок службы полимерного материала определяется из формулы, где $\tau_0(X)$ – функция, характеризующая связь между сроком службы материала и условиями эксплуатации при постоянном X , $\tau_0(X(t))$ – функция с аргументом, в качестве которого поставлена изменяющаяся характеристика условий эксплуатации $X(t)$:

$$\int_0^{\tau} \frac{dt}{\tau_0(X(t))} = 1 \quad (1)$$

или в более простом виде

$$\sum_i \left(\frac{t_i}{\tau_i} \right) = 1, \quad (2)$$

где t_i – время эксплуатации в i -условиях; τ_i – долговечность в тех же условиях.

Частным случаем выражения (2) является соотношение

$$t_1/\tau_1 + t_2/\tau_2 = 1, \quad (3)$$

которое может быть использовано, например, для расчета продолжительности эксплуатации в ожидаемых условиях 2, если экспериментально определены периоды индукции окисления в условиях 1 и 2 и продолжительность сохранения материалом своих свойств в условиях эксплуатации 1.

Авторы работы [9] назвали этот метод *комбинированным*, поскольку часть времени материал находится в эксплуатационных условиях, что делает прогноз более надежным, а часть времени испытывается в ускоренных условиях, и это позволяет значительно сократить общую продолжительность испытаний.

Принцип суперпозиции справедлив, если изменение свойств материала происходит необратимо и если эти свойства изменяются независимо от последовательности климатических и эксплуатационных воздействий.

Это допущение не является безоговорочно верным, поскольку срок службы материала будет зависеть от траектории, по которой происходит снижение свойств (старения) ПКМ из точки пространства исходных свойств материала A в плоскость B , отсекающую пространство работоспособности выше нее (рис. 1). Эта траектория $Y(t) = F(\{X_i(t)\}, t)$ зависит от совокупности условий $\{X_i(t)\}$ и времени t и может изменяться в случае, если дополнительные воздействия изменяют структуру материала, молекулярную упаковку или систему межмолекулярных связей, оказывая влияние на кинетику и механизм процесса старения [8].

В данной работе показана необходимость проведения исследований возможных изменений структуры полимерной матрицы ПКМ в ходе комбинированных климатических испытаний.

Материалы и методы

Проведено исследование эволюции структуры и свойств перспективного углепластика ВКУ-27л со связующим на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана и полиарилсульфона в условиях ускоренных климатических испытаний (УКИ), воздействия естественных климатических факторов и сред и некоторых факторов промышленного происхождения [10]. Для сравнения также приведены данные об изменении структуры термостойких ПКМ с фталонитрильной матрицей на основе связующего ВСН-31 – гетероциклическим термореактивным полимером, получаемым взаимодействием тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических бис-оцианаминов [11].

Исследования свойств проводили на образцах, подвергнутых климатическому старению при ускоренных испытаниях:

- в камере имитации суточного цикла в тропическом климате (температура +50°C, относительная влажность 98%, 8 ч; температура +20°C, относительная влажность 98%, 12 ч; температура +20°C, относительная влажность 60%, 4 ч) в течение 1; 2 и 3 мес;
- в камере тепловлажностных испытаний (+60°C, относительная влажность 85%) в течение 1; 2 и 3 мес;
- в режиме имитации эксплуатационных температурных нагрузок – при так называемом режиме термодетандирования после 2; 10; 50 и 100 циклов «нагрева–охлаждения» (один цикл включал в себя выдержку: 2 ч при -60°C; 2 ч при +160°C; 20 мин при +30°C при относительной влажности 85%);
- в камере светопогоды с интегральной солнечной радиацией 1120 Вт/м², с воздействием УФ

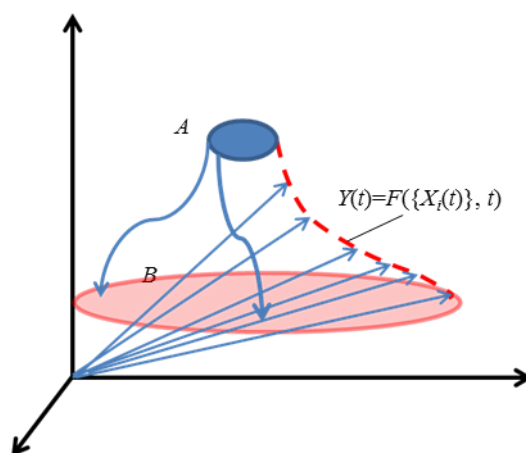


Рис. 1. Траектории изменения свойств материала в границах области эксплуатационной пригодности: A и B – соответственно области значений свойств исходного материала и эксплуатационной пригодности

излучения ($30\text{--}65\text{ Вт/м}^2$) в течение 500 и 1000 ч; – в камере для испытаний в среде сероводорода – при воздействии атмосферы с концентрацией сероводорода $0,04\text{ г/м}^3$ в течение 20 дней.

Для проведения структурных исследований использовали методы динамического механического анализа (ДМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). ДМА проводили с использованием прибора DMA 242 по ASTM E 1640. Измерения динамического модуля упругости, тангенса угла механических потерь, модуля потерь проводили для образцов из углепластика после различных климатических воздействий в интервале температур от 20 до 320°C при нагреве со скоростью 5 К/мин, частоте приложения осциллирующей нагрузки 1 Гц (в многочастотных экспериментах: 1; 10 и 100 Гц) в среде аргона (скорость продувки 43 мл/мин).

Исследование микроструктуры проводили методом РЭМ на шлифах углепластика, подвергнутых ионно-плазменному травлению. Травление проводили в среде воздуха в вакуумной установке для ионного травления Fine Coat JFC-1100 при напряжении 500 В и переменном токе 10 мА в течение 30 мин. После травления на поверхность образцов наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Исследование проводили на растровом электронном микроскопе Phenom G2 Pro при ускоряющем напряжении 5 кВ. Подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку проводили при помощи компьютерной программы Image Expert Pro 3х.

Использование методов оптической и электронной микроскопии дает информацию о структурно-фазовом состоянии ПКМ на различных уровнях организации структуры [12, 13]. При исследовании термореактивных полимеров, подвергнутых ионно-плазменному травлению, выявлена их микрогетерогенная структура и сделано предположение о том, что высокая контрастность неоднородностей структуры полимерных матриц связана с различием их химического состава, плотности упаковки и/или степени отверждения.

Известно, что структура термореактивных полимеров характеризуется глобулярным строением, при этом периодичность расположения глобул, распределение их по размерам и форме зависят от природы компонентов и режима отверждения [14–16]. В работах [17–19] показано, что изменение рецептуры связующего и химико-термическая обработка реактопласта существенно влияют на такие параметры микроструктуры, как объемная доля и размер частиц микродисперсной фазы.

Несмотря на четкую границу между характерными областями структуры на микрофотографиях они не являются фазами в классическом понимании фазообразования. Это обусловлено тем, что процесс отверждения сопровождается фазовым распадом, который никогда не завершается фазо-

вым расслоением ввиду резкого возрастания вязкости системы и существенного снижения скоростей диффузии [19–21]. Таким образом, термореактивная матрица представляет собой термодинамически неравновесную, но кинетически устойчивую коллоидно-дисперсную систему. Для исследования таких систем эффективно использование методов динамического механического анализа, которые позволяют получить информацию о тонких изменениях в структуре, упаковке и конформационных состояниях полимерных макромолекул, микрофазовой структуре полимерной матрицы сложного состава, особенностях формирования спектра молекулярной подвижности в микрогетерогенных полимерных системах, как функции межмолекулярных взаимодействий [22–27].

Результаты и обсуждение

Сопоставление изменений механических характеристик исследованных образцов из углепластика ВКУ-27л после ускоренных климатических испытаний во ФГУП «ВИАМ» показало высокую стабильность свойств полученных материалов (рис. 2).

При проведении ускоренных климатических испытаний наблюдается рост предела прочности при изгибе после 50 термоциклов, по 2 мес испытаний в тепловлажностной и тропической камерах – на 14% (с 1450 до ~1650 МПа). Значения предела прочности при изгибе после 10 и 100 термоциклов, а также 1 мес в тропической камере не отличаются от исходного значения (рис. 2, а). Значения предела прочности при сжатии после всех проведенных испытаний практически не отличаются от исходного значения (рис. 2, б).

Проведенные исследования динамических механических свойств образцов из углепластика ВКУ-27л показали, что их структура изменяется при воздействии факторов ускоренных климатических испытаний.

Как следует из приведенных на рис. 3, а зависимостей модуля потерь E'' для образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (4) и после 1 (1), 2 (2) и 3 мес (3) испытаний в тропической камере, на начальном этапе экспозиции пластифицирующее влияние молекул воды, связанных с полярными группами полимерной матрицы, приводит к смещению пика максимума модуля потерь в область более низких температур. Однако для образца после 3 мес экспозиции в тропической камере ход зависимости модуля потерь практически совпадает с зависимостью для образца в исходном состоянии. Наблюдаемый эффект, очевидно, уже не связан с эффектом пластификации и может быть обусловлен процессами релаксации или достижения полимерной матрицей более плотной упаковки – например, вследствие межмолекулярного взаимодействия полярных групп и ароматических фрагментов. Этот процесс является следствием происшедшей ранее

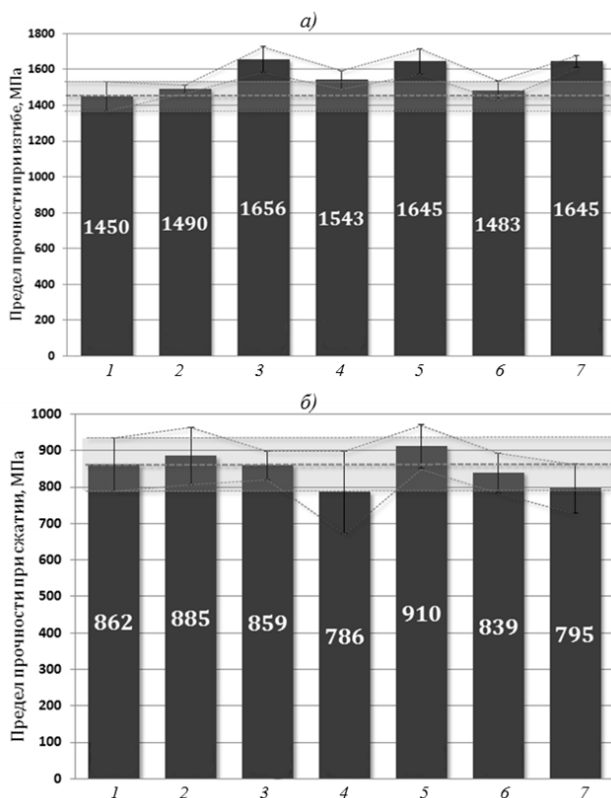


Рис. 2. Результаты измерения пределов прочности при изгибе (а) и сжатии (б) углепластика ВКУ-27л после проведения ускоренных климатических испытаний (УКИ) во ФГУП «ВИАМ»:

1 – в исходном состоянии; 2–4 – УКИ соответственно в течение 10; 50 и 100 термоциклов; 5 – тепловлажностные УКИ в течение 2 мес; 6, 7 – УКИ в тропической камере соответственно в течение 1 и 2 мес

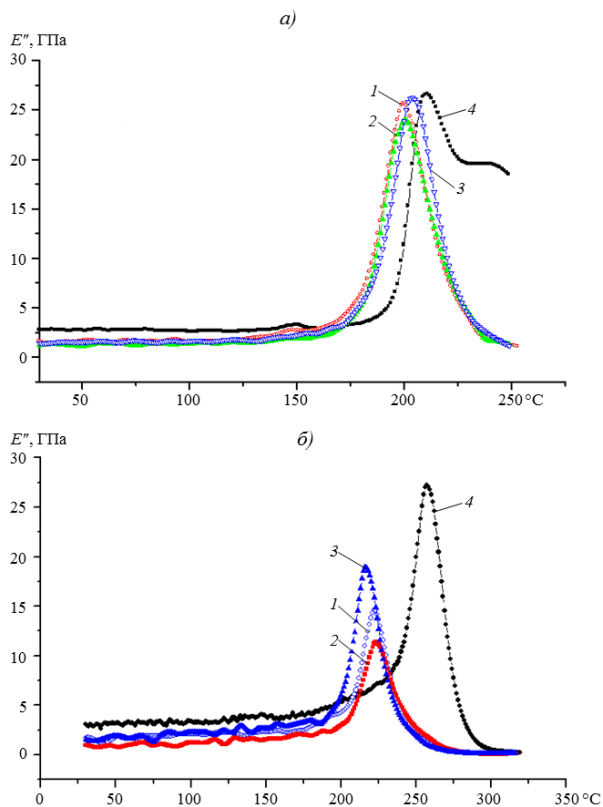


Рис. 3. Зависимости модуля потерь (E'') для образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (4) и после 1 (1), 2 (2) и 3 мес (3) экспозиции в тропической камере (а) и тепловлажностных испытаний (б)

пластификации, облегчающей молекулярную подвижность полимерных фрагментов.

На аналогичных зависимостях модуля потерь E'' для образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (4) и после 1 (1), 2 (2) и 3 мес (3) испытаний в тепловлажностной камере изменение молекулярной упаковки наблюдается уже после 2 мес выдержки (рис. 3, б).

Иной характер имеют изменения зависимостей модуля потерь E'' при термоциклических испытаниях. На рис. 4 приведены зависимости E'' для образцов из углепластика в исходном состоянии (1) и после 2 (2), 10 (3), 50 (4) и 100 термоциклов (5). Как следует из приведенных данных, в течение двух термоциклов происходит некоторое смещение максимума модуля потерь в область более низких температур, вероятно, вследствие сорбции дополнительной влаги. При последующем циклическом воздействии наблюдается смещение максимума пика потерь в область более высоких температур, вызываемое процессами переупаковки и активацией этих процессов сорбцией влаги при низких температурах в каждом цикле.

Наиболее отчетливо изменения структуры в процессе различных термических циклических и тепловлажностных воздействий, имитирующих условия воздействия эксплуатационных факторов, проявляются на зависимостях тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 5 и 6).

Подробно это влияние описано ранее в работе [10], где исходя из температурных зависимостей теплофизических свойств (тангенса угла механических потерь, динамического модуля упругости) при частотах 1; 10 и 100 Гц с использованием уравнения Аррениуса рассчитаны энергии активации процесса стеклования полимерной матрицы, подтверждающие изменения структуры полимерного связующего в процессе старения.

Для подтверждения сделанных на основе анализа релаксационных спектров данных об изменении структуры методом растровой электронной микроскопии исследованы шлифы углепластика, подвергнутые ионно-плазменному травлению для выявления микроструктуры полимерной матрицы.

При увеличениях $\times 1500$ и $\times 5000$ в полимерной матрице углепластика не выявлено признаков фазового расслоения (с выделением фазы, обогащенной термопластом), характерного для ПКМ с терморезактивной матрицей, модифицированных термопластами. Согласно работам [14, 15, 25], однофазная структура может сформироваться при низкой концентрации термопласта, при химической реакции между терморезактивным и термопластичным полимерами, при их высокой термодинамической совместимости, а также при существенно большей скорости реакций отверждения по сравнению со скоростью фазового расслоения.

При увеличении $\times 25000$ выявлена микрогетерогенная структура полимерной матрицы. Структурные образования с относительно высокой яркостью

(микродисперсная фаза) характеризуются большей плотностью упаковки или сшивки полимерной сетки и стойкостью к окислительной деструкции. Темные участки представляют собой менее плотноупакованные образования, в которых экранирование макромолекул от факторов воздействия внешней среды значительно меньше. Выявлено, что морфология и количественные характеристики микроструктуры полимерной матрицы зависят от вида и длительности воздействия факторов внешней среды на углепластик. С применением компьютерной программы Image Expert Pro 3x выделены частицы микродисперсной фазы и определена объемная доля микродисперсной фазы в полимерной матрице. Измерение объемной доли микродисперсной фазы в полимерной матрице каждого образца углепластика проводили по десяти полям зрения.

На рис. 7, а приведена подготовленная к количественному анализу микрофотография структуры полимерной матрицы углепластика в исходном состоянии. Морфология микроструктуры является взаимонепрерывной: структурные образования с различной плотностью молекулярной упаковки формируют взаимопроницающие непрерывные фазы. Средняя объемная доля микродисперсной фазы в полимерной матрице углепластика в исходном состоянии составила $55,8 \pm 2,4\%$ (для доверительной вероятности 0,95).

Морфология микроструктуры полимерной матрицы углепластика после 50 термоциклов практически не изменилась. Средняя объемная доля микродисперсной фазы в такой полимерной матрице составила $56,9 \pm 2,4\%$ (для доверительной вероятности 0,95). После 100 термоциклов наблюдаются существенные изменения морфологии микроструктуры полимерной матрицы: структурные образования с большей плотностью молекулярной упаковки представлены дисперсными частицами неправильной формы. Средняя объемная доля микродисперсной фазы в такой полимерной матрице составила $43,6 \pm 2,2\%$ (для доверительной вероятности 0,95).

Наибольшие изменения фазовой морфологии наблюдаются на образцах из углепластика после 2 мес экспозиции в камере термовлажностного воздействия. На рис. 7, б приведена микрофотография структуры полимерной матрицы углепластика. Более плотноупакованные структурные образования в полимерной матрице после 2 мес экспозиции в камере термовлажностного воздействия представлены дисперсными частицами неправильной или округлой формы. Средняя объемная доля микродисперсной фазы в такой полимерной матрице составила $33,7 \pm 2,0\%$ (для доверительной вероятности 0,95).

Для оценки воздействия видимого света и его УФ компоненты на протекание процессов старения и связанных с этим структурных изменений проведены исследования динамических механических свойств углепластика ВКУ-27л после 500 и 1000 ч выдержки в камере светопогоды.

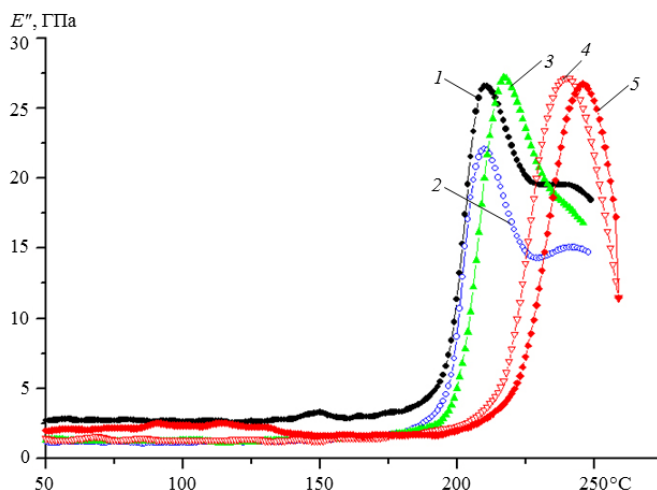


Рис. 4. Зависимости модуля потерь (E'') для образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (1) и после 2 (2), 10 (3), 50 (4) и 100 термоциклов (5)

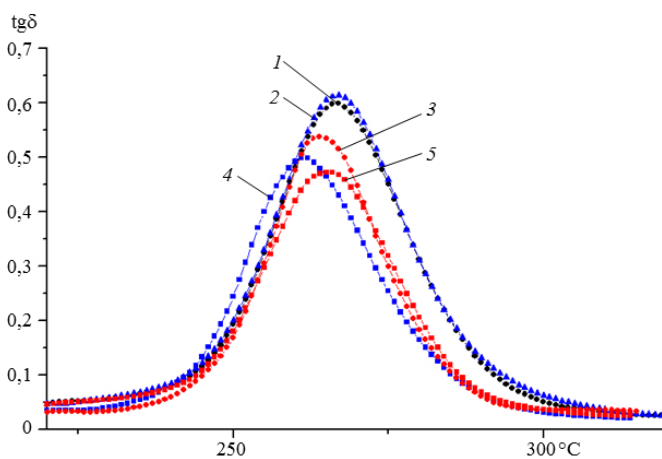


Рис. 5. Зависимости тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) прогретых до 250°C образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (1) и после 2 (2), 10 (3), 50 (4) и 100 термоциклов (5)

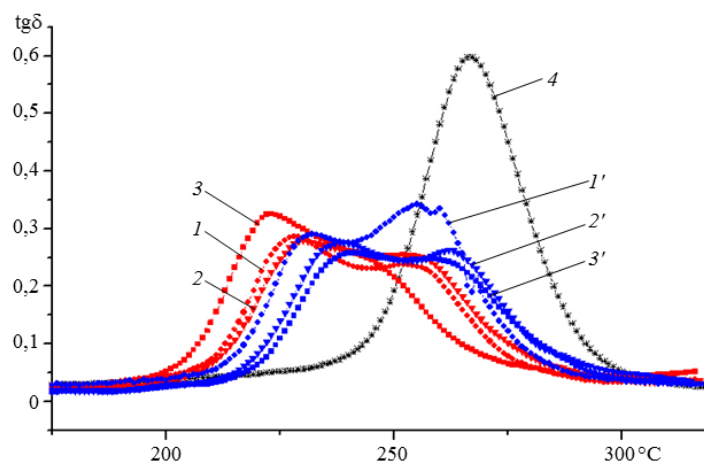


Рис. 6. Зависимости тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) прогретых до 250°C образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (4) и после 1 (1), 2 (2) и 3 мес (3) тепловлажностных испытаний, а также после 1 (1'), 2 (2') и 3 мес (3') испытаний в тропической камере

Представленные на рис. 8 зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) указывают, что под действием УФ излучения происходит изменение структуры углепластика ВКУ-27л вследствие протекания процессов деструкции, что следует из множественного характера пика $\text{tg}\delta$ основного перехода на зависимости тангенса угла механических потерь. Как следует из приведенной зависимости $\text{tg}\delta$, углепластик ВКУ-27л устойчив к воздействию сероводородсодержащей среды. Наблюдаемые изменения на зависимостях релаксационных спектров находятся в соответствии с данными электронно-микроскопических исследований, также подтверждающих микрогетерогенность структуры полимерной матрицы углепластика ВКУ-27л.

Как видно из представленных микрофотографий, после воздействия сероводорода (микрофотографии поверхностного слоя) наблюдается увеличение объемной доли микродисперсной фазы. По результатам проведенной компьютерной обработки микрофотографий наблюдается увеличение микродисперсной фазы с 59,3 (образец в исходном состоянии – рис. 9, а) до 68,1% (образец после выдержки в сероводородсодержащей атмосфере – рис. 9, б).

На микрофотографиях структуры поверхности углепластика ВКУ-27л после 1000 ч воздействия УФ излучения (рис. 9, в) видны образования вытянутой неправильной формы (объемная доля 41,0%), кроме того, присутствует устойчивая к ионно-плазменному травлению структурная составляющая с дисперсными образованиями (рис. 9, г – светлые включения) размером не более 0,5 мкм (объемная доля 7,1%).

Наблюдаемые эволюции структур не являются исключениями. В работе [28] проведены исследования микроструктурного состояния фталонитрильной полимерной матрицы на основе 4,4'-(*m*-фенилендиокси)дифталонитрила и его влияния на влагопоглощение термообработанных образцов в условиях повышенной влажности и температуры.

Для оценки воздействия данных факторов на термоактивную фталонитрильную матрицу изготовлены отвержденные образцы связующего ВСН-31, подвергнутые химико-термической обработке при 350°C в различных средах (в среде атмосферного воздуха и в среде азота). Тепловлажностное воздействие на исследуемые образцы термоактивной матрицы осуществляли по ГОСТ 9.707 в автоматической климатической камере при температуре 60°C и относительной влажности 85% до равновесного влагопоглощения. Структурные исследования проведены методом РЭМ на шлифах отвержденного фталонитрильного связующего, подвергнутого ионно-плазменному травлению с целью выявления микроструктуры полимера.

В исследуемых образцах выявлено микрогетерогенное состояние фталонитрильной матрицы, характерное для термоактивных полимеров. При этом в зависимости от среды, в которой проведена термообработка, существенно изменяется морфология и количественные характеристики микроструктуры фталонитрильной матрицы. На рис. 10, а приведена микроструктура образца фталонитрильной матрицы с термообработкой на воздухе. Структурная составляющая (микродисперсная фаза) с относительно высокой яркостью характеризуется большей плотностью молекулярной упаковки и стойкостью к окислительной деструкции. Среднее значение объемной доли микродисперсной фазы составило 50,1%. Темные участки представляют собой менее плотные образования, в которых экранирование макромолекул от факторов воздействия внешней среды значительно меньше. Предположительно именно они в первую очередь сорбируют влагу. Представленные электронно-микроскопические данные свидетельствуют о наличии относительно крупных сообщенных между собой участков с меньшей плотностью. Микрофотография поверхности образца фталонитрильной матрицы, прошедшего термообработку в среде азота, представ-

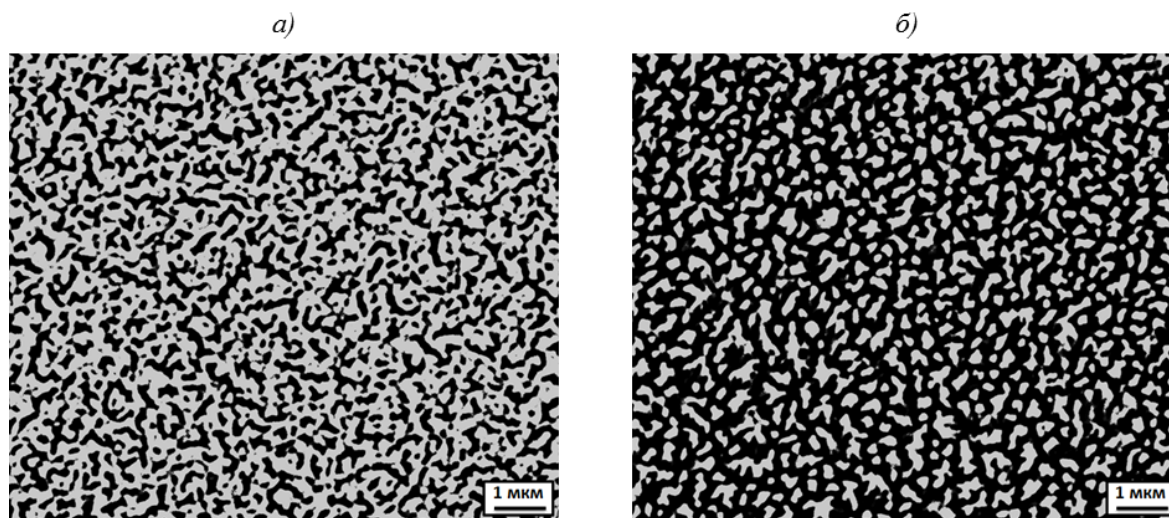


Рис. 7. Компьютерная обработка фотографий микроструктуры полимерной матрицы углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (а) и после 2 мес тепловлажностных испытаний (б)

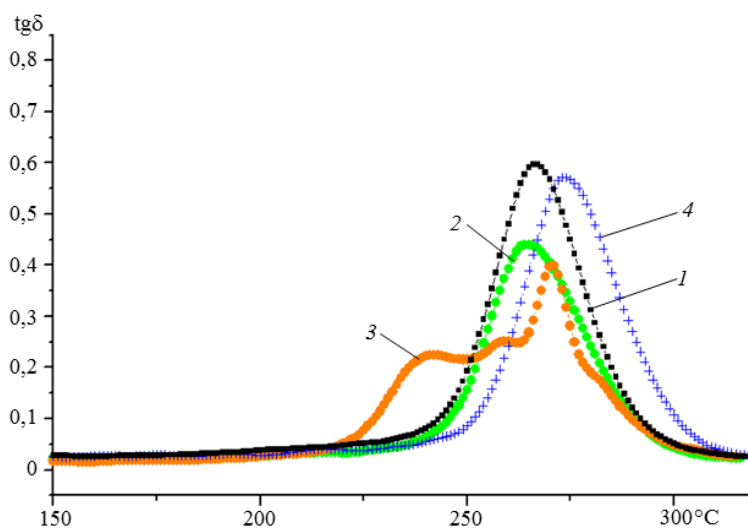


Рис. 8. Зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) в области температур стеклования прогретых до 250°C образцов из углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (1), после испытаний в камере светопогоды с УФ излучением в течение 500 (2) и 1000 ч (3) и после испытаний в камере с сероводородом (4)

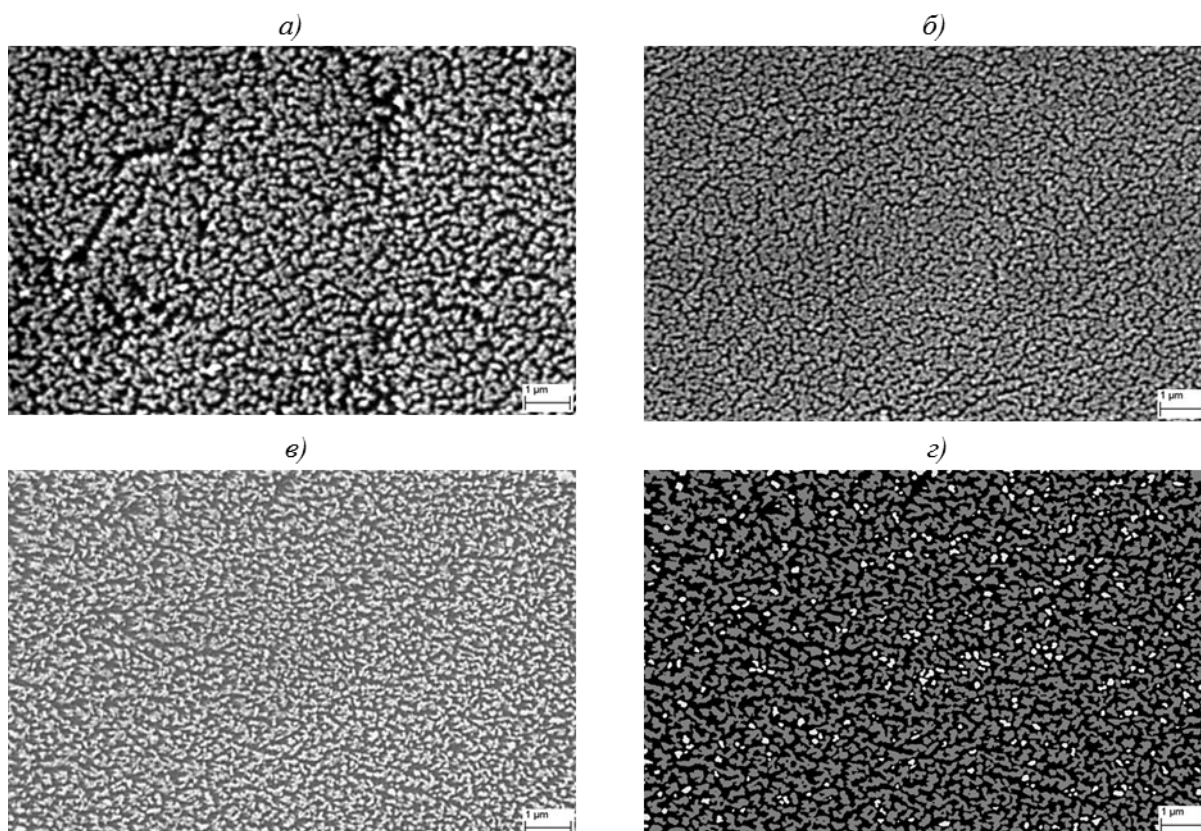


Рис. 9. Микрофотографии поверхностного слоя углепластика ВКУ-27л в исходном состоянии (а), после воздействия сероводорода в течение 20 дней (б) и УФ излучения в течение 1000 ч (в; г – после обработки травлением)

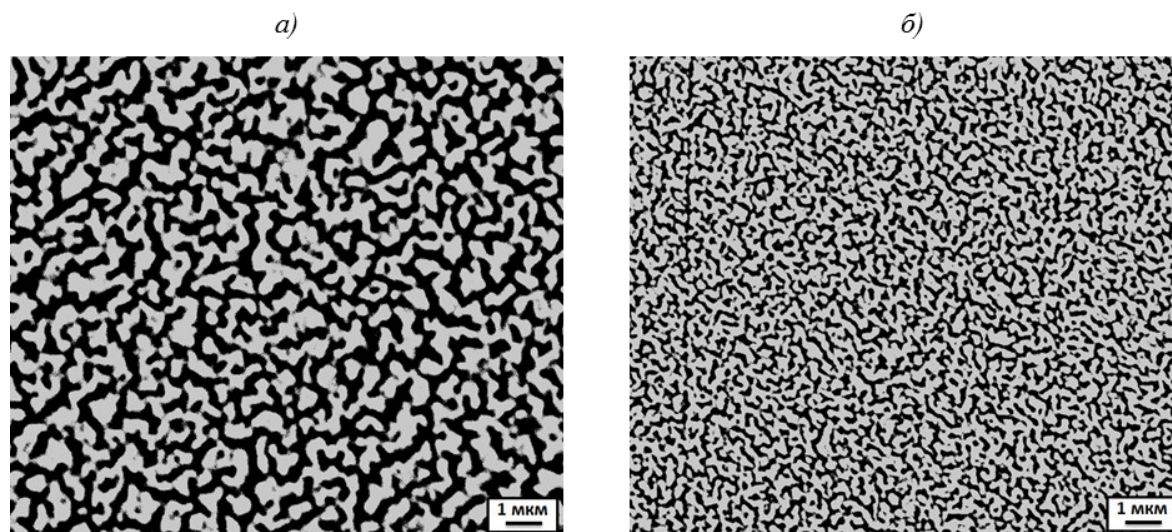


Рис. 10. Микрофотографии структуры фталонитрильной матрицы, термообработанной на воздухе (а) и в среде азота (б)

лена на рис. 10, б. Среднее значение объемной доли более плотных структурных образований составило 62,4%. Для данного образца характерно уменьшение размеров элементов структуры как с большей (светлые участки), так и с меньшей (темные участки) плотностью молекулярной упаковки. Из-за уменьшения размеров и объемной доли менее плотных участков матрицы сорбция влаги в материал, вероятно, затруднена, что должно повлиять на предельное влагопоглощение.

Данное предположение подтверждено при проведении лабораторных тепловлажностных испытаний образцов фталонитрильной матрицы, термообработанных в среде азота. Равновесное влагопоглощение для образцов матрицы, прошедших термообработку в азоте, составляет 1,2%, что меньше, чем для образцов, термообработанных в присутствии кислорода воздуха (2,3%).

Заключения

Результаты проведенных исследований микроструктуры полимерной матрицы углепластика динамическим механическим и электронно-микроскопическими методами показывают, что ее морфология и количественные характеристики зависят от вида и длительности климатического воздействия на углепластик. В результате воздействия факторов тепла и влаги происходит измельчение более плотноупакованных структурных образований и переход морфологии микроструктуры от взаимонепрерывной к дисперсной. Средняя объемная доля микродисперсной фазы в полимерной матрице уменьшается с $55,8 \pm 2,4\%$ для углепластика в исходном состоянии до $33,7 \pm 2,0\%$ для углепластика после 2 мес экспозиции в камере термовлажностного воздействия.

Проведенные исследования показали, что в процессах старения ПКМ важную роль играют процессы релаксации исходной неравновесности

структуры полимерной матрицы, которые могут приводить к различным структурным состояниям в процессе климатического воздействия при эксплуатации материала в составе изделий.

На примере углепластика ВКУ-27л и отвержденного связующего ВСН-31 показано, что, при построении прогнозных моделей изменения свойств ПКМ (в основе которых лежит суперпозиция) или аддитивном изменении свойств материалов в разных условиях в виде «парциальной долговечности», необходимо проведение дополнительных исследований по выявлению влияния различных факторов на формирование в матрице полимерного связующего структурных состояний, характеризующихся различной степенью микрогетерогенности полимерной матрицы и, как следствие, различными диффузионными свойствами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов, лаборатории прочности и надежности воздушного судна, лаборатории исследования теплофизических свойств, лаборатории коррозии и защиты металлических материалов ФГУП «ВИАМ», Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ: Д.В. Абрамову, П.С. Мараховскому, А.Е. Кутыреву, Я.С. Кузину, В.С. Соловьеву, В.О. Старцеву за проведенные испытания и предоставленные результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.595.21.0002 от 22.08.2014 г., уникальный идентификатор №RFMEFI59514X0002, с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания ФГУП «ВИАМ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» 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. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 412–423.
4. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. №4. С. 36–46.
5. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2016).
6. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. 264 с.
7. Карпухин О.Н. Определение срока службы полимерного материала как физико-химическая проблема // *Успехи химии*. 1980. Т. XLIX. Вып. 8. С. 1523–1555.
8. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 359 с.
9. Варбанская Р.А., Генкина Л.Г., Ясина Л.Л., Штукарева В.Б., Пудов В.С. Метод прогнозирования срока службы полимерных изделий // *Высокомолекулярные соединения*. 1979. Т. 21. №10. С. 748–751.
10. Перов Н.С., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Эволюция структуры полимерной матрицы в углепластике на основе полицианурата и полиарилсульфона в ускоренных климатических испытаниях // *Материаловедение*. 2016. №4. С. 14–20.
11. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Гуляев А.И., Кучеровский А.И. Фталонитрильное связующее для термостойких композитов // *Материаловедение*. 2015. №11. С. 48–53.
12. Гуляев А.И., Исходжанова И.В., Журавлева П.Л. Применение метода оптической микроскопии для количественного анализа структуры ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-7-7.
13. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №6. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9.
14. Полимерные смеси / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. Пер. с англ. СПб: Научные основы и технологии, 2009. Т. 1: Систематика. 618 с.
15. Полимерные смеси / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. Пер. с англ. СПб: Научные основы и технологии, 2009. Т. 2: Функциональные свойства. 606 с.
16. Никольский О.Г., Гриценко О.Т., Перов Н.С. и др. Об особенностях микрофазового разделения сетчатых силоксануретановых блок-сополимеров // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2000. Т. 42. №5. С. 781–790.
17. Gupta V.B., Drzal L.T., Adams W.W., Omlor R. An electron microscopic of the morphology of cured epoxy resins // *Journal of materials science*. 1985. Vol. 20. P. 3439–3452.
18. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
19. Гуляев А.И., Журавлева П.Л., Филонова Е.В., Антюфеева Н.В. Влияние отвердителя каталитического действия на морфологию микроструктуры эпоксидных углепластиков // *Материаловедение*. 2015. №5. С. 41–46.
20. Литвинюк В.Б., Токсанбаев М.С., Деев И.С. и др. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе // *Материаловедение*. 2011. №7. С. 49.
21. Duchet J., Pascault J.P. Do Epoxy–Amine Networks Become Inhomogeneous at the Nanometric Scale? // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2003. Vol. 41. P. 2422–2432.
22. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 383 с.
23. Никольский О.Г., Пономарев И.И., Перов Н.С., Мартиросов В.А. Акустические, диэлектрические и механические свойства нового жесткоцепного полигетероарилена // *Акустический журнал*. 2003. Т. 49. №6. С. 824–831.
24. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 220 с.
25. Mimura K., Ito H., Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 4451–4459.
26. Перов Н.С. Релаксационные свойства модельных полимерных систем с наноразмерным наполнителем // *Материаловедение*. 2015. №3. С. 44–49.
27. Chenskaya T.B., Perov N.S., Ponomarev I.I. An IR spectroscopic study of H-bonding and polymer–water and polymer–H-donor molecule interactions in polynaphthoylethyleneimide derivatives // *Journal of Molecular Structure*. 1996. Vol. 381. No. 1–3. P. 149–156.
28. Валева Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // *Материаловедение*. 2015. №9. С. 15–19.