

– возможность переработки высокопроизводительными методами: инъекционное формование, экструзия, формование с раздувом, которые характерны для переработки пластмасс;

– существенно меньшая стоимость готового изделия [6].

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» ведутся исследования по созданию фторсодержащих термоэластопластов – материалов с повышенными пожаробезопасными свойствами, стойкостью к авиационным топливам и маслам, а также морозостойкостью до  $-60^{\circ}\text{C}$  [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. СПб.: НОТ. 2009. Т. 2. Функциональные свойства. С. 539–575.
2. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия. 1979. С. 25.
3. Термоэластопласты /Под ред. В.В. Моисеева. М.: Химия. 1985. С. 37–75.
4. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир. 1980. С. 20–58.
5. Мартин Дж.М., Смит У.К. Производство и применение резинотехнических изделий. СПб.: Профессия. 2006. С. 407, 411.
6. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: Получение. Переработка. Свойства. М.: Наука. 2004. С. 9–11.
7. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: Основы. Переработка. Применение. М.: ООО «ПИФ РИАС». 2007. С. 205–210, 250–260, 309–313.

УДК 620.1

*В.А. Ефимов, В.Н. Кириллов, О.А. Добрянская, Е.В. Николаев, А.К. Шведкова*

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ПРОВЕДЕНИЯ НАТУРНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рассмотрены отдельные методические вопросы проведения натуральных климатических испытаний полимерных композиционных материалов. На примере стеклопластика СТ-2227М проведено натурное климатическое старение в условиях открытой атмосферной площадки и под навесом. Исследования проводились согласно ГОСТ 9.708 на климатической станции, расположенной в зоне умеренного климата с промышленной атмосферой (г. Москва). Определялись механические свойства, макро- и микроструктура материала при его четырехлетней экспозиции. Показано, что с целью изучения определения возможности протекания необратимых процессов в полимерной матрице композиционного материала вследствие воздействия климатических факторов при натурной экспозиции необходимо определять величину влагонасыщения снятого с экспозиции образца, а также прочность насыщенного влагой и высушенного образца исследуемого материала.*

**Ключевые слова:** натурные климатические испытания, полимерные композиционные материалы, стеклопластики, влагосодержание, диффузия влаги, микроструктура, прочность.

В связи с непрерывно увеличивающейся долей использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной техники перед разработчика-

ми материалов ставится задача обеспечения не только высоких значений исходных характеристик материалов, но и сохранения их свойств в течение длительной эксплуатации в различных климатических условиях в составе изделия. Получение достоверной информации о прогнозировании изменения климатической стойкости материалов на сроки ресурса авиационных изделий является сложной технической задачей, требующей значительных материальных затрат.

В настоящее время климатическая стойкость материалов оценивается путем проведения ускоренных климатических испытаний (УКИ) и натуральных атмосферных испытаний. Важнейшим условием использования УКИ для прогнозирования свойств материалов является идентичность механизмов старения связующего ПКМ в натуральных климатических условиях и при ускоренных испытаниях. Только в этом случае результаты ускоренных испытаний можно применять для целей прогнозирования старения ПКМ. Любое ускорение процесса старения полимерного материала (повышение температуры, влажности) приводит к изменению механизма старения, и, следовательно, его структуры и физико-механических характеристик [1–4].

Результаты ускоренных климатических испытаний материалов ввиду отсутствия возможности полного моделирования совокупности воздействия климатических факторов должны рассматриваться как оценочные и корректироваться результатами, получаемыми при проведении натуральных испытаний. Как показывает практика, результаты прогноза, полученные на основе существующих методов ускоренных испытаний (ГОСТ 9.707, ГОСТ 9.708), часто приводят к ошибочным результатам. Причина состоит в том, что при лабораторных испытаниях нельзя воспроизвести изменение метеопараметров адекватное, происходящим в естественных условиях. При проведении ускоренных испытаний ввиду несовершенства лабораторных методов (форсирование температурно-влажностного воздействия на материал) физико-химические процессы, протекающие в материале, существенно отличаются от процессов, протекающих в материале при атмосферном старении. Кроме того, отсутствует информация о форме взаимосвязи между климатическими факторами в природных условиях и отдельными видами повреждений материала, вызванных этими факторами. В целом при лабораторных испытаниях не воспроизводятся все механизмы старения, характерные для реальных условий применительно к различным климатическим зонам, и в подавляющем большинстве случаев вообще нельзя выявить связь между физико-химическими превращениями и макроскопическими свойствами полимерных материалов [5], что затрудняет возможность проведения работ по обоснованному прогнозированию их основных прочностных характеристик.

Таким образом, наиболее полную информацию по климатическому старению ПКМ можно получить лишь при проведении их натуральных испытаний. В результате проведения натуральных испытаний материалов – помимо решения задач, сформулированных в [6], – получают данные, которые используются конструкторами при проектировании новых летательных аппаратов. Однако существующие нормативные документы (ГОСТ 9.707, ГОСТ 9.708), регламентирующие проведение и обработку результатов натуральных испытаний полимерных материалов, как уже отмечалось в работах [6, 7], требуют серьезной переработки для получения надежных и сопоставимых результатов натуральных испытаний материалов и элементов конструкций.

В данной работе остановимся еще на одном методическом вопросе проведения натуральных исследований ПКМ. Известно [8], что под совместным действием климатиче-

ских факторов (температуры, влажности, УФ радиации, циклического перепада температур) в полимерной матрице композиционного материала протекает комплекс сложных физико-химических процессов и превращений, в результате которых могут значительно измениться исходные свойства материала. Из всех вышеперечисленных климатических факторов наибольшее влияние на изменение свойств материала оказывает влага, которая, диффундируя вглубь материала, может оказывать пластифицирующее воздействие на полимерное связующее, активизировать: протекание остаточных процессов отверждения связующего, релаксацию внутренних напряжений, перестройку структуры и др. Учитывая, что скорость диффузии влаги очень маленькая эти процессы растягиваются на длительное время. Согласно [2, 8], длительность натурной экспозиции полимерных материалов составляет 5–10 лет. В существующих нормативных документах не оговаривается в каком виде должны выставляться образцы ПКМ на натурную экспозицию. С целью убыстрения протекания процессов старения материала образцы выставляются на натурную экспозицию без лакокрасочного покрытия, которое, являясь демпфером для проникновения влаги в материал, значительно увеличивает длительность протекающих внутри композиционного материала процессов, которые определяют его основные служебные характеристики. С учетом того, что лакокрасочное покрытие предохраняет поверхность композиционного материала от разрушения, авторами на примере стеклопластика СТ-2227М (эпоксидное связующее УП-2227М, наполнитель – стеклоткань Т-10-80) без лакокрасочного покрытия было проведено натурное климатическое старение в условиях открытой атмосферной площадки и под навесом. Исследования стеклотекстолита СТ-2227М проводились по ГОСТ 9.708 на климатической станции, расположенной в зоне умеренного климата с промышленной атмосферой (г. Москва). Определялись механические свойства, макро- и микроструктура материала при его четырехлетней экспозиции. Образец, находящийся под навесом, имитировал материал, защищенный лакокрасочным покрытием. Установлено, что после экспозиции в условиях навеса прочность при изгибе сохраняется практически на уровне исходных значений.

В результате четырехлетнего атмосферного старения под навесом макро- и микроструктура материала частично меняется [9] – наблюдается изменение микроструктуры в объеме. Она становится более рыхлой, на границе раздела между волокном и матрицей появляются участки с отслоением. Это объясняется процессами, протекающими при диффузии влаги в материал. Однако эти микродефекты не приводят к существенному изменению прочности для данных условий экспозиции.

Наиболее значительные структурные изменения в материале происходят при экспозиции стеклопластика СТ-2227М на открытом стенде. В этом случае с поверхности материала удаляется полимерная пленка и оголяются стеклянные волокна. Существенные изменения происходят в микрофазной структуре матрицы: в объеме материала увеличивается количество микропор, а размеры частиц дисперсной фазы измельчаются, что связано с гидролизом и распадом агрегатов на более мелкие образования. Изменение поверхности образцов под действием солнечной радиации, ветровой и дождевой эрозии и микроструктуры под влиянием сорбированной влаги приводят к снижению прочности при изгибе на 28%.

Сопоставимые результаты получаются и при проведении аналогичных натуральных испытаний в другой климатической зоне. Двенадцатилетние испытания стеклопластика СТ-69Н (эпоксидное связующее ЭДТ-69Н, стеклоткань Т-10-80) в зоне субтропическо-

го климата показали, что прочность при изгибе материала при экспозиции на открытом стенде снизилась на 30%, а под навесом – на ~10%.

Таким образом, показано, что наличие на полимерном материале лакокрасочного покрытия, с одной стороны, значительно защищает материал от воздействия климатических факторов, с другой – существенно замедляет изучение процессов, протекающих в материалах под их (факторов) воздействием. В связи с этим в нормативной документации с целью обработки и сопоставления получаемых результатов необходимо указывать условия экспонирования материалов.

В ГОСТ 9.708 рекомендуется выставлять образцы на натурную экспозицию весной и проводить контроль показателей в процессе испытаний через 1, 3, 6, 9, 12 месяцев, а в дальнейшем не реже одного раза в год, если отсутствуют другие требования в программе проведения натуральных испытаний.

Для определения кинетики сезонного влагопоглощения исследуемого образца, изменения его прочности при изгибе было проведено изучение этих характеристик на примере стеклопластика СТ-69Н-15П (универсальное эпоксидное связующее ЭДТ-69Н и стеклоткань на полых волокнах Т-15П) при его натурной экспозиции на открытом стенде на климатической станции г. Москвы. Для проведения эксперимента было изготовлено 24 панели размером 70×90 мм, которые были выставлены на стендах. Программа исследований, рассчитанная на 3 года, включала: выставление всех панелей весной на натурную экспозицию, съем с экспонирования после окончания очередного сезона экспозиции (весна, лето, осень, зима) двух панелей, взвешивание одной из них сразу после снятия с экспозиции, второй – после сушки при температуре 60°С до стабилизации массы, разрезка каждой панели на 5 образцов, на которых проводилось определение прочности при изгибе. Определение прочности образцов, вырезанных из панелей, снятых непосредственно после экспозиции и после сушки, проводилось с целью определения необратимых процессов, протекающих в материале во время натурной экспозиции. Кинетика изменения влагосодержания, прочности материала во влажном и высушенном состоянии представлены в таблице.

**Сезонное изменение влагосодержания и прочности стеклопластика СТ-69Н-15П  
в течение трехлетней натурной экспозиции**

Период экспозиции		Влагосодержание, %	Прочность при изгибе, МПа, образцов	
			снятых с экспозиции	после сушки
Без экспозиции (исходное состояние)		0	615	–
1.03.2007–1.03.2008	весна	0,22	615	615
	лето	0,26	620	620
	осень	0,81	460	550
	зима	0,99	410	530
1.03.2008–1.03.2009	весна	0,41	580	600
	лето	1,11	365	490
	осень	0,9	450	550
	зима	1,07	400	500
1.03.2009–1.03.2010	весна	0,36	420	460
	лето	0,35	400	430
	осень	0,79	364	454
	зима	0,53	434	440

Анализ представленных данных позволяет сделать вывод, что влагосодержание и прочность материала во влажном состоянии носят ярко выраженный сезонный характер, что объясняется процессами сорбции и десорбции влаги полимерным связующим. При этом в случае сезона с большой влажностью (лето 2008 года) наблюдается аномально высокое содержание влаги и наименьшая прочность, а также корреляция максимального влагосодержания материала в осенне-зимний период с метеоданными (относительная влажность воздуха 78–79% – в осенний и 83–85% – в зимний периоды экспозиции).

В процессе исследований контролировалось состояние поверхности образца с помощью блескомера по ГОСТ 896. Анализ результатов показал, что на первом этапе экспозиции (3 мес) происходит снижение блеска связующего за счет образования мелких трещин без существенного уноса полимерной матрицы. При увеличении сроков экспозиции происходит дальнейшее снижение блеска, сопровождающееся уносом связующего. В зимний период увеличения дефектности поверхности не происходит, что объясняется малыми дозами ультрафиолетовой радиации в этот период времени. Процесс полного разрушения пленки связующего заканчивается после 18 мес экспозиции, о чем свидетельствует постоянство блеска поверхности, связанное с блеском полностью оголенных волокон наполнителя.

Изменение прочности при изгибе за исследуемый период времени объясняется следующим образом: на начальной стадии натурной экспозиции (полгода) прочность сохраняется на исходном уровне. Это связано с тем, что вследствие низкого значения коэффициента диффузии проникновение влаги в материал в процессе сорбции и десорбции происходит только в поверхностных слоях, что не оказывает влияния на величину прочности.

С увеличением продолжительности экспозиции в процессе сорбции и десорбции влаги затрагиваются глубинные слои материала, прочность материала начинает постепенно снижаться, сохраняя при этом сезонный характер. После двух лет экспозиции прочность материала стабилизируется, что объясняется окончанием стадии интенсивного протекания структурных и релаксационных процессов, связанных с проникновением влаги вглубь материала.

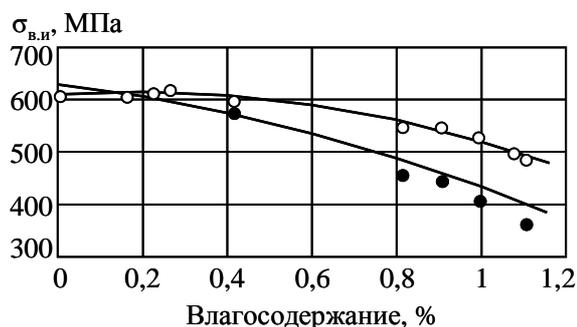
Для анализа полученных данных целесообразно представить экспериментальные результаты в координатах  $\sigma=f(W)$  (см. рисунок).

На кривой снятого с экспозиции насыщенного влагой материала отсутствуют сезонные скачки изменения прочности, и эта зависимость хорошо описывается полиномом

$$\sigma_{в.и(в.л)} = \sigma_0 - 96,7W - 98,2W^2,$$

где  $\sigma_0$  – прочность исходного материала;  $W$  – влагосодержание.

Если у высушенных после экспозиции насыщенного влагой образцов не происходит полного восстановления прочности, то это свидетельствует о протекании в материале необратимых процессов гидролиза, деструкции связующего и т. д. Изменение прочности от



Зависимость прочности при изгибе от влагосодержания образцов стеклопластика СТ-69Н-15П после экспозиции (●; насыщенные влагой образцы) и сушки (○)

влажности для высушенного материала описывается полиномом:  $\sigma_{в.и(сух)} = \sigma_0 + 49,01W - 139W^2$ . Анализ этой зависимости показывает, что необратимые процессы, связанные с сорбцией влаги в полимерную матрицу, начинаются при  $W > 0,5\%$ .

Подобные процессы, проходящие на первом этапе длительных лабораторных испытаний в режиме тепловлажностного старения с последующей сушкой, связанные со структурной стабилизацией связующего, релаксацией внутренних напряжений в материале под действием сорбированной материалом влаги и приводящие к необратимому снижению прочностных показателей, были отмечены в работе [10] при исследовании материала с наполнителем из стеклоткани Т-10-80 и связующим на основе эпоксидных диановых смол, модифицированных карбоксилсодержащими каучуками.

Приведенные выше результаты, полученные на материалах с разной эпоксидной матрицей в лабораторных и натуральных условиях, могут быть использованы при реализации предложенного ранее [6] подхода к прогнозированию атмосферостойкости ПКМ.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

- в нормативных документах и программах на проведение натуральных испытаний ПКМ необходимо указывать – выставляется образец на натурную экспозицию с защитным лакокрасочным покрытием или без него;
- при изучении изменения прочности композиционных полимерных материалов, выставленных на натурную экспозицию длительностью до 3 лет, необходимо фиксировать комплекс метеопараметров, особенно за последний трехмесячный сезон перед их снятием;
- с целью изучения определения возможности протекания необратимых процессов в полимерной матрице композиционного материала вследствие воздействия климатических факторов при натурной экспозиции необходимо определять величину влагонасыщения снятого с экспозиции образца, а также прочность насыщенного влагой и высушенного образца исследуемого материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вапиров Ю.М. Механизмы старения углепластиков авиационного назначения в условиях теплого влажного климата: Автореф. дис. канд. техн. наук. М. 1989. 36 с.
2. Старцев О.В. Старение авиационных материалов в теплом влажном климате: Автореф. дис. д-ра техн. наук. М. 1990. 80 с.
3. Старцева Л.Т. Исследование влияния влаги на молекулярную подвижность, структуру и вязкоупругие свойства некоторых двухкомпонентных полимерных систем: Автореф. дис. канд. техн. наук. Ташкент. 1983. 28 с.
4. Старцев О.В., Перепечко И.И., Старцева Л.Т., Машинская Г.П. Структурные изменения в пластифицированном сетчатом аморфном полимере //ВМС. Серия Б. 1983. Т. 25. №6. С. 143–151.
5. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.
6. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. К методике проведения и обработке результатов натуральных испытаний неметаллических материалов //Клеи, герметики, технологии. 2007. №1. С. 26–31.
7. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Вапиров Ю.М. К вопросу о возможности прогнозирования атмосферной стойкости ПКМ //В сб. докл. VII научной конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2008». М. 2008. Ч. I. С. 307–313.

8. Вапиров Ю.М., Кириллов В.Н., Кривонос В.В. Закономерности изменения свойств полимерных композитов конструкционного назначения при длительном климатическом старении в свободном и нагруженном состояниях //В сб. докл. VI научной конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2006». М. 2006. Часть II. С. 103–108.
9. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термо-влажностном старении //ДАН. Химическая технология. 2009. Т. 428. №1. С. 51–62.
10. Каблов Е.Н., Деев И.С., Ефимов В.А., Кавун Н.С., Кобец Л.П., Никишин Е.Ф. Влияние атмосферных факторов и механических напряжений на микроструктурные особенности разрушения полимерных композиционных материалов //В сб. докл. VII научной конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2008». М. 2008. Ч. I. С. 73–79.