МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

ВАЛЕВИН ЕВГЕНИЙ ОЛЕГОВИЧ

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЫ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бухаров Сергей Викторович

Москва 2018

Оглавление

Список сокращений и обозначений 4

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор 11

1.1 Стабильность свойств, процессы старения и влагопоглощения в ПКМ авиационного назначения 11

1.2 Термостойкие полимерные композиционные материалы и их устойчивость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов 25

1.2.1 Полимерные матрицы и термостойкие ПКМ на их основе 26

1.2.2 Влияние воздействия повышенной влажности на полимерные матрицы различной химической природы 34

1.2.3 Влияние воздействия повышенной влажности на границу раздела волокно-матрица и армирующий наполнитель в ПКМ 39

1.2.4 Тепловое старение термостойких ПКМ 42

Выводы по литературному обзору 44

Глава 2 Объекты, методы испытаний и исследований 47

2.1 Объекты исследований 47

2.2 Методы испытаний и исследований 51

2.2.1 Метод испытаний на воздействие повышенной температуры и влажности (тепловлажностные испытания) 51

2.2.2 Метод исследования сорбции влаги 54

2.2.3 Метод испытаний на воздействие повышенной температуры 56

2.2.4 Методы испытаний механических свойств 58

2.2.5 Методы термического анализа 59

2.2.6 Растровая электронная микроскопия 62

2.2.7 Метод инфракрасной спектроскопиии 63

Глава 3 Исследование ненаполненной фталонитрильной матрицы на основе связующего ВСН-31 64

3.1 Исследование влияния условий отверждения фталонитрильного связующего ВСН-31 на стойкость к воздействию повышенной влажности и температуры 64

3.2 Исследование процессов сорбции влаги фталонитрильной матрицей 69
3.3 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение отвержденной фталонитрильной матрицы 72
3.4 Обсуждение результатов исследования 77
Выводы по главе 3 81
4.1 Методический подход к оценке стабильности свойств ПКМ с учетом тепловлажностного воздействия 83
4.2 Исследование процессов сорбции влаги в углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН 85
4.3 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН 90
4.4 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на микроструктуру углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН 93
4.5 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на изменение прочностных свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН ... 95
4.6 Тепловое старение и его влияние на стабильность свойств углепластиков в условиях повышенной влажности 101
4.6.1 Тепловое старение углепластиков на основе фталонитрильной матрицы 101
4.6.2 Влияние наработки ресурса на свойства углепластика на основе фталонитрильного связующего в условиях повышенной влажности 107
4.6.3 Обсуждение результатов исследований 111
Выводы по главе 4 116
Выводы 117
Список литературных источников 119
Приложение 1 130

Список сокращений и обозначений

ПКМ	- полимерный композиционный материал
РКЦК	- рабочее колесо центробежного компрессора
КИ	- кислородный индекс
БМИ	- бисмалеинимид
PMR	- polymerizable monomer reactant (полимеризация мономерных реагентов)
RTM	- resin transfer molding (пропитка под давлением)
RFI	- resin film infusion (пропитка пленочным связующим)
VARTM	- vacuum-assisted resin transfer molding (пропитка под вакуумом)
ТМА	- термомеханический анализ
ДМА	- динамический механический анализ
ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия
ТГА	- термогравиметрический анализ
ИК-спектроскопия	- инфракрасная спектроскопия
УФ	- ультрафиолет
РЭМ	- растровая электронная микроскопия
ТКЛР	- тепловой коэффициент линейного расширения

Введение

Актуальность

Создание полимерных материалов с новыми свойствами вызвало значительное расширение номенклатуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) и областей их использования. Разработка новых полимерных связующих и конструкционных ПКМ на их основе, обладающих высокой термостойкостью, позволила осуществить их применение в авиакосмических конструкциях, в том числе в узлах с высокими рабочими температурами, такими как детали двигателей летательных аппаратов [1]. Разработка деталей из ПКМ для авиационных двигателей была начата еще в конце 80-х годов прошлого века. Фирмой General Electric (США) для самолетов гражданской авиации был разработан двигатель GE90 с лопатками вентилятора из углепластика [2]. В нашей стране одним из последних примеров применения нового поколения ПКМ в авиационной промышленности является изготовление деталей мотогондолы для новейшего отечественного авиационного двигателя ПД-14 (ОАО «Авиадвигатель), предназначенного для самолета МС-21.

В настоящее время в России в рамках проекта по созданию перспективного вертолетного двигателя третьего поколения с целью повышения его весовой эффективности была поставлена задача по замене рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК), выполненного из титанового сплава, на РКЦК из ПКМ. Разработчиком данного двигателя ОАО «Климов» и ФГУП «ЦИАМ» был определен облик РКЦК из углепластика с температурой эксплуатации выше 300 °С [3], эксплуатация двигателя должна осуществляться в широком диапазоне климатических условий при температурах окружающей среды от –60 °С до +60 °С, в том числе в условиях повышенной температуры и влажности (в тропических условиях).

В обеспечение требований проекта для полимерного композиционного материала РКЦК во ФГУП «ВИАМ» был разработан новый класс термостойкого связующего на основе фталонитрилов марки ВСН-31 и

углепластиков на его основе с различными углеродными наполнителями: марок ВКУ-38ТР (на основе равнопрочной углеродной ткани) и ВКУ-38ЖН (на основе углеродного жгута).

Известно, что одной из основных особенностей материалов на полимерной основе, в том числе и ПКМ, является их склонность к необратимому изменению свойств под воздействием факторов окружающей среды, которое называют старением материала. При разработке таких материалов и изделий из них на первый план выходят задачи, связанные не только с достижением высокого уровня характеристик свойств, но и с обеспечением их стабильности в процессе эксплуатации изделия.

Эксплуатация изделий авиационной техники характеризуется попеременным циклическим воздействием эксплуатационных факторов, связанных с условиями полетной эксплуатации и условиями наземной стоянки в различных климатических зонах земного шара.

В реальных условиях разработки материала, заключение о возможности его применения в теплонагруженных конструкциях по назначению принимается на основе результатов испытаний, в том числе на воздействие повышенной температуры и подтверждения сохраняемости свойств в течение заданной наработки (теплового ресурса). Такие тепловые испытания обычно ограничены воздействием заданных температур в течение промежутков времени до 2000 часов.

Исследования влияния повышенной влажности на стабильность свойств термостойких полимерных матриц практически не проводятся, имеющиеся данные по изменению свойств зачастую отрывочны и не дают достаточных сведений о поведении термостойких матриц и ПКМ на их основе в условиях воздействия повышенной влажности. Таким образом, актуальной задачей является исследование изменения свойств и структуры нового термостойкого фталонитрильного связующего и углепластиков на его основе при воздействии повышенной температуры и относительной влажности.

Определение взаимосвязи величины наработки при повышенной температуре в условиях эксплуатации и чувствительности материала к воздействию наземных тепловлажностных условий также является актуальной задачей, поскольку отсутствие таких данных на этапе разработки связующего и ПКМ на его основе приводит к большому объему натурных испытаний узлов и агрегатов, в результате которых может выясниться необходимость применения в конструкции дополнительных защитных средств или введения ограничений по ресурсу и/или условиям и срокам эксплуатации изделия. Наличие подобных экспериментальных данных на этапе разработки рецептуры связующего и отработки технологии изготовления ПКМ на его основе позволит в значительной мере повысить эффективность исследований, сократить время разработок и испытаний, снизить расходы, повысить надежность изделий.

Цель и задачи работы

Цель работы состояла в исследовании влияния повышенной температуры и относительной влажности на свойства и структуру термостойких углепластиков конструкционного назначения на основе фталонитрильного связующего, содержащего тетранитрил ароматической тетракарбоновой кислоты и аминный отвердитель, для оценки возможности их применения в теплонагруженных деталях машиностроительных конструкций.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Провести анализ условий эксплуатации материалов в конструкции рабочего колеса центробежного компрессора, выбрать режимы тепловлажностных испытаний. Провести исследования по влиянию тепловлажностных факторов на фталонитрильную матрицу и углепластики на её основе.

2) Определить характер кинетики сорбции влаги и параметры сорбции ненаполненной фталонитрильной матрицы и углепластиков на её основе,

определить изменение температурной области эксплуатации объектов исследования после длительного воздействия повышенной температуры и влажности.

3) Определить изменение основных механических свойств термостойких углепластиков на основе фталонитрильного связующего, после длительного воздействия повышенной температуры и влажности.

4) Определить изменение механических свойств углепластиков после испытаний на тепловой ресурс и изменение их влагопоглощения после длительного воздействия рабочих температур.

Научная новизна работы

1. Установлено, что фталонитрильная матрица имеет разноплотную структуру и влага сорбируется преимущественно областями с меньшей плотностью, объемная доля которой составляет 50%. Показано, что нагрев матрицы в среде азота до 350° С приводит к уменьшению их объемной доли до 38%, что снижает значения равновесного влагопоглощения фталонитрильной матрицы в 1,9 раза и повышает термостабильность углепластиков на её основе.

2. Установлено, что сорбция влаги в фталонитрильной матрице имеет псевдонормальный характер и диффузионный механизм влагопереноса. Показано, что значения равновесного влагопоглощения матрицы зависят от условий тепловлажностного воздействия изменяются от 0,33 до 0,79 масс.%, что в 1,5–5,5 раз меньше по сравнению с традиционно используемыми полиимидными (1,6-5 масс.%) или эпоксидными (1,7-3,3 масс.%) полимерными матрицами и ПКМ конструкционного назначения на их основе.

3. Установлено, что значения равновесного влагопоглощения для исследуемых углепластиков зависят от схемы армирования и условий тепловлажностного воздействия и составляют для ортотропно армированного ВКУ-38ТР 0,84-1,1 масс.%, а для однонаправленно армированного ВКУ-38ЖН - 0,59-0,66 масс.%. Показано, что длительное

совместное воздействие повышенной влажности и температуры на углепластики на основе фталонитрильной матрицы приводит к изменению прочностных свойств не более чем на 10% от исходных значений при температуре испытаний 20 °С, и не более чем на 38% от исходных значений при температуре 300 °С.

4. Установлено, что выдержка углепластика на основе фталонитрильной матрицы при 300 °С в течение 1000 часов и при 330 °С в течение 200 часов, приводит к увеличению равновесного влагопоглощения до значений 1,5 и 1,8 масс.% соответственно, вследствие увеличения дефектности поверхности образцов в результате процессов термоокислительной деструкции матрицы.

Практическая значимость результатов работы

Результаты исследований конструкционных углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе фталонитрильного связующего ВСН-31 внесены в комплект действующей нормативной документации на указанные материалы (дополнения №1 и № 2 к паспорту № 1887 на углепластик ВКУ-38) в части результатов по изменению механических свойств после воздействия эксплуатационных факторов, значений водо- и влагопоглощения, а также проведена корректировка технологического процесса формования углепластиков (введена термообработка в среде азота при 350^0С), что подтверждается актом реализации результатов диссертационного исследования, что позволило рекомендовать данные материалы к апробации в теплонагруженных деталях машиностроительных конструкций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 130 страницах печатного текста и состоит из 4 глав, введения, выводов и списка литературы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетические сорбционные кривые для образцов фталонитрильной матрицы и термостойких углепластиков на её основе, параметры сорбции влаги объектами исследований.

2. Влияние термообработки углепластиков на основе фталонитрильной матрицы в инертной среде на значение равновесного влагопоглощения и стойкость к тепловому старению.

3. Влияние сорбированной влаги на прочностные свойства материалов на основе фталонитрильной матрицы.

4. Влияние длительной выдержки при рабочих температурах на значение равновесного влагопоглощения углепластика на основе фталонитрильной матрицы при длительной экспозиции в условиях повышенной влажности.

Апробация работы:

Основные положения работы и её отдельные результаты были представлены на 6 международных и 3 всероссийских научно-технических конференциях:

- Всероссийская научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии – НМТ-2012». Москва, 20-22 ноября 2012 г.
- Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения» Москва 2013 г., 2014 г., 2015 г., 2016 г., 2017 г.
- Всероссийская научно-техническая конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «Фундаментальные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в различных климатических условиях и природных средах с целью обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем». 25-26 июля 2013 г. ГЦКИ ВИАМ им Г.В. Акимова, г. Геленджик.
- II Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях: проблемы и перспективы» 16-17 июля 2015 г., г. Геленджик.
- 15-ая Международная конференция «Авиация и космонавтика – 2016», 14-18 ноября 2016 г.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Стабильность свойств, процессы старения и влагопоглощения в ПКМ авиационного назначения

Интенсивное использование ПКМ в конструкциях современных самолетов привело к тому, что их суммарный вес достигает уже более 50% веса планера, в то время как в самолетах предыдущих поколений данные значения не превышали 10%. В новейшем отечественном самолете МС-21 доля ПКМ составляет более 37% от веса планера (Рисунок 1.1) [3].

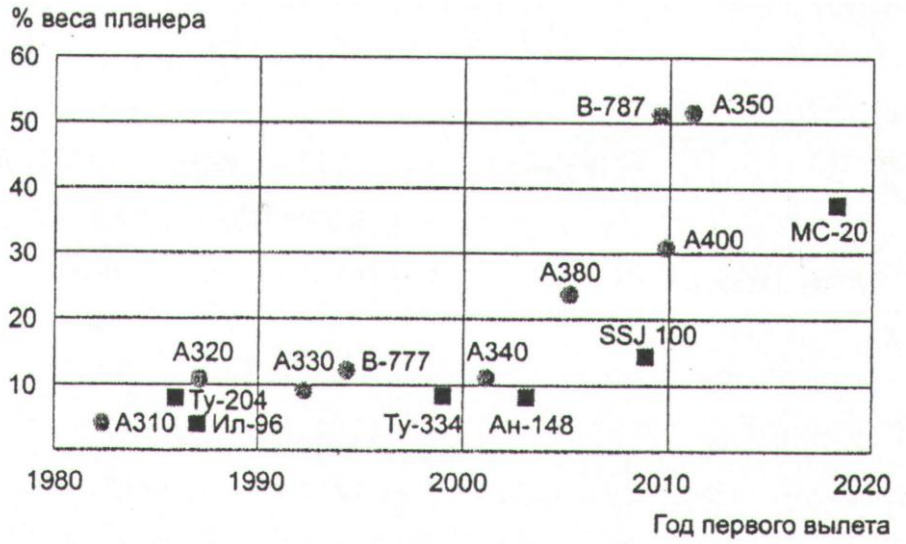


Рисунок 1.1 – Рост применения композитов в планере гражданских самолетов [3].

Рост применения ПКМ в конструкциях диктует задачи, связанные с обеспечением безопасности эксплуатации конструкций и узлов из этих материалов.

По данным статистики ЦАГИ [4], приводимым в различных источниках, основной причиной авиапроисшествий признается человеческий фактор, который составляет до 70% от общего числа случаев, остальные 30% связывают с отказами авиатехники, как по причине нарушения работы бортового оборудования, электроники и приборов (15%), так по причине снижения прочности конструкций (15%).

По данным Федерального управления гражданской авиации США (FAA) за период с 1987 по 1996 гг. на долю авиационных происшествий с пассажирскими авиалайнерами по причинам, связанным с воздействием природных (погодных) факторов, приходится 23,6% от общего числа, остальные причины связаны с терроризмом 8,8%, возгоранием в полете 3,5%, по невыясненным причинам 11,8%, при контролируемом полете 23,5%, с потерей управления 28,8% (Рисунок 1.2) [5].

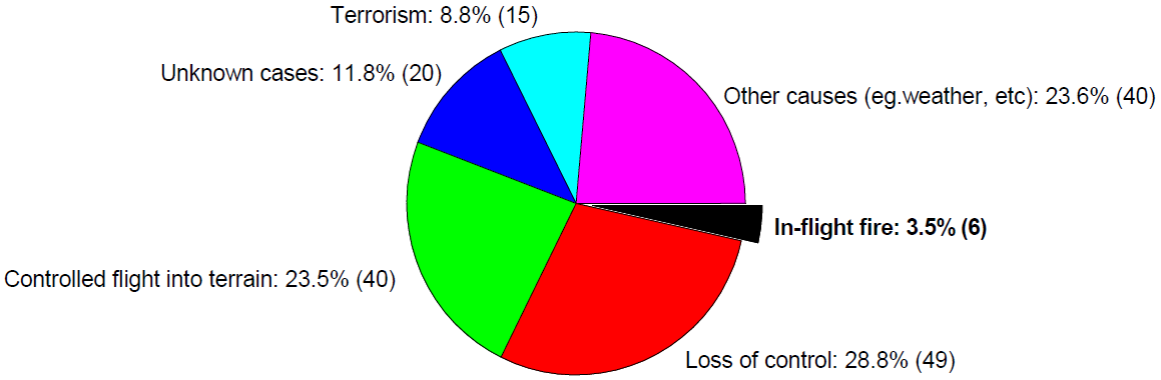


Рисунок 1.2 – Причины авиационных происшествий по данным Федерального управления гражданской авиации США за период с 1987 по 1996 г.г. [5].

К недостаткам материалов на полимерной основе общего назначения относятся недостаточная тепловая и радиационная стойкость, гигроскопичность, а также чувствительность свойств к воздействию факторов окружающей среды [6].

К ПКМ, предназначенным для изготовления конструктивных элементов в машиностроении, предъявляются два основных требования: обеспечение высоких значений показателей свойств, в том числе механических, и стабильность достигнутых значений этих свойств с учетом воздействия эксплуатационно-климатических факторов в течение всего заданного срока службы [7].

К конструкционным материалам авиационного назначения предъявляются требования по сохранению расчетных значений показателей

свойств в допустимых пределах во всем диапазоне условий эксплуатации, в том числе в неблагоприятных климатических условиях. В авиационной промышленности это требование нашло свое отражение в таких руководствах как Авиационные Правила (часть 25, п. 25.603), где указано следующее «…пригодность и долговечность материалов, используемых для изготовления деталей, поломка которых может отрицательно повлиять на безопасность, должны:

а) определяться по опыту или путем испытаний;

б) соответствовать утвержденным техническим условиям, гарантирующим прочность и другие свойства, принятые в расчетных данных;

в) оцениваться с учетом влияния окружающих условий, ожидаемых в эксплуатации, таких, как температура и влажность» [8].

Опыт эксплуатации конструкций с применением ПКМ показывает, что существенное влияние на долговечность деталей из ПКМ оказывает не их механический износ, а процессы старения материала, в том числе при раздельном и совместном воздействии на него как механических нагрузок, так и климатических факторов [9].

Известно, что климатические атмосферные факторы (температура, влажность, солнечная радиация, циклическое изменение температуры и др.), являясь активаторами старения, способствуют развитию в материалах физико-химических процессов, связанных с необратимым изменением структуры и свойств, и за время эксплуатации изделий (25-30 лет) могут существенно снизить их надежность и безопасность [10-17].

Одними из наиболее значимых климатических факторов, влияющих на свойства ПКМ в процессе хранения и эксплуатации изделий из них, являются влажность и повышенная температура, доля которых составляет до 60% от общего комплекса внешних воздействующих климатических факторов условий эксплуатации (Рисунок 1.3) [17-19].

Рисунок 1.3 – Основные климатические факторы, влияющие на изменение свойств ПКМ и изделий на их основе [19].

В работе [7] показано, что из-за воздействия одной только влажности в течение 10 лет прочностные свойства ПКМ могут снизиться на 15%.

Для исследования процессов старения, оценки раздельного и совместного влияния климатических факторов на изменение свойств ПКМ и изделий из них традиционно используются два вида климатических испытаний - натурные и лабораторные.

Испытания материалов и конструкций в натурных условиях на климатических площадках в различных климатических зонах дают наиболее полную и достоверную информацию о поведении полимерных материалов, т.к. в этих условиях на объекты испытаний воздействует весь комплекс климатических факторов окружающей среды. В то же время натурные испытания обладают существенными недостатками, связанными с нестационарностью и вариабельностью естественных климатических условий экспозиции, параметры которых имеют вероятностный характер. Вследствие этого для получения сопоставимых результатов сроки экспозиции должны быть достаточно продолжительными для возможности корректного осреднения величин параметров климата за период наблюдений. Для получения достоверных результатов изменения характеристик свойств длительность экспозиции в натурных условиях должна составлять не менее 3

лет, а часто она составляет до 10-15 и более лет в зависимости от предполагаемого срока службы изделий. Кроме того, для объективного исследования стойкости материалов необходимо иметь атмосферные площадки в различных климатических зонах в соответствии с категорией исполнения изделия.

В работе [20] рассмотрены закономерности изменения стойкости к воздействию натурных климатических факторов более 30 видов ПКМ на основе различных наполнителей (угле-, стекло-, органопластики) и связующих эпоксидного типа с температурой эксплуатации от 80 ºС и до 150 ºС. Анализ результатов проведенных исследований показал, что изменения их свойств при старении зависят прежде всего от состава и химической основы полимерной матрицы, стабильности переходного слоя на границе матрица/наполнитель и степени подверженности старению армирующих наполнителей. В результате натурной экспозиции снижение деформационно-прочностных характеристик ПКМ, особенно при максимальных температурах эксплуатации, достигает 30-50% и более, а снижение температуры стеклования полимерной матрицы происходит на 25 ºС и более.

В работах [9, 12, 13, 15, 21] указано на актуальность исследований стойкости полимерных материалов в условиях теплого влажного климата. Изучение процессов сорбции влаги и определение закономерностей изменения свойств материалов дают теоретические основы и практические рекомендации при создании материалов, стойких к воздействию различных климатических факторов.

Изменение прочностных характеристик под воздействием влаги проявляется на всех этапах старения, даже в том случае, если эффект влияния поглощенной влаги является обратимым. Экспериментально было показано, что материалы, экспонирующиеся на атмосферной площадке имеют бóльшую потерю прочности по сравнению с другими условиями экспозиции – под навесом и в неотапливаемом складе, что может быть обусловлено

прямым физическим воздействием факторов климата – осадков, УФ-излучения, ветровой эрозии, агрессивных сред промышленной атмосферы [21].

Лабораторные испытания позволяют оценивать как одновременное воздействие нескольких климатических и эксплуатационных факторов, так и их отдельных видов (температура, влажность, солнечная радиация, механические нагрузки, перепады температур, воздействие агрессивных жидкостей и др.). При исследовании стабильности свойств ПКМ наиболее информативными и распространёнными среди лабораторных испытаний являются тепловлажностные.

Лабораторные тепловлажностные испытания проводятся при совместном воздействии повышенной температуры и влажности, по результатам которых определяют изменение характеристик различных свойств, определяющих работоспособность изделий. Такие испытания занимают существенно меньшее время по сравнению с натурными испытаниями и позволяют уже на этапе разработки связующих и ПКМ на их основе подобрать оптимальные рецептуры и компоненты материалов, провести сравнительные испытания различных партий материалов и отработку технологических режимов изготовления изделий. Исследование особенностей влагопоглощения отвержденных полимерных связующих и ПКМ в лабораторных условиях позволяет оценить влияние тепловлажностных условий на структуру и прочностные свойства материалов.

Результаты лабораторных тепловлажностных испытаний также могут применяться в качестве критериев качества для выявления дефектов в образцах и изделиях, а также использоваться с целью выявления грубых нарушений технологических процессов.

Результаты тепловлажностных испытаний могут быть использованы для сравнительной оценки климатической стойкости материалов, технологий, конструктивных решений изделий и узлов с применением ПКМ.

Исследованиями тепловлажностного старения ПКМ, показано, что влагопоглощение конструкционных ПКМ и связанная с ним потеря прочности, определяется типом полимерной матрицы, ее структурой, составом композиции связующего, степенью отверждения, способом переработки, толщиной и пористостью образца, а также состоянием межфазного слоя на границе раздела матрица/наполнитель [22].

В процессе тепловлажностного старения полимерного материала влага может вступать в химическое взаимодействие с материалом (в основном с полимерной матрицей ПКМ), следствием которого является гидролиз макромолекул и возможные последующие реакции деструкции, либо изменения структуры полимерной матрицы, что может привести к существенному изменению свойств. Однако действие влаги проявляется не только в химическом взаимодействии с компонентами композиционного материала (полимерная матрица, волокнистый наполнитель). Поглощенная влага заполняет собой различные микродефекты, вызывая микрорастрескивание матрицы в местах концентрации остаточных напряжений. Кроме того, поглощённая полимерной матрицей влага ослабляет силу адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, полимер-полимер и абсорбционное взаимодействия между макромолекулами (или их звеньями) полимера [13,23], то есть влага выступает в качестве пластификатора. Диффундируя в полимерную матрицу, она может приводить к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, увеличению подвижности макромолекул и релаксации внутренних напряжений. Все эти изменения могут привести к снижению температуры стеклования полимерной матрицы в ПКМ и, как следствие воздействия влаги, привести к снижению температурной области эксплуатации узлов и конструкций из ПКМ. В связи с этим целесообразно проведение контроля надмолекулярной структуры матрицы в исходном состоянии и после тепловлажностного воздействия с помощью таких современных методов как термомеханический анализ (ТМА), динамический механический анализ

(ДМА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), Ик-спектроскопия.

Исследования структуры состаренных материалов в сочетании с выявлением особенностей изменения их эксплуатационных свойств дают возможность более точно оценить влияние климатических факторов на термостойкие ПКМ, указать на слабые стороны материала, еще на стадии разработки подобрать оптимальный состав и технологию изготовления изделия.

В реальных климатических условиях эксплуатации скорость сорбции влаги материалом невелика и равновесное (предельное) влагопоглощение практически не достигается за весь срок службы изделий вследствие конкурирующего процесса десорбции за счёт изменения влажности и атмосферного давления окружающей среды, нагрева и охлаждения (замораживания) поверхности, эрозии и прочее. Однако, для определения расчетных значений прочностных свойств конструкционных ПКМ, оценки их стабильности и определения максимального влияния на них климатических факторов, необходимо определить изменение структуры и значений характеристик прочности в предельном состоянии материала при воздействии внешнего климатического фактора. На этапах разработки материалов это достигается путем проведения форсированных лабораторных испытаний при повышенной температуре и относительной влажности.

В настоящее время подобные исследования на воздействие повышенной температуры и влажности наиболее полно проводились на ПКМ на основе эпоксидных связующих различного назначения, которые нашли широкое применение в отраслях машиностроения [11, 15, 16, 24-31]. В качестве примера в Таблице 1.1 приведены сорбционные характеристики эпоксидного углепластика КМУ-9л [31].

Таблица 1.1 – Сорбционные характеристики эпоксидного углепластика КМУ-9л.

Температура воды, °С	***Предельное насыщение M_∞, %***	***Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{-9}$, см^2/с***
20	2,4	1,5
40	2,4	2,3
60	2,5	16,1

В работе [28] проведены исследования воздействия повышенной температуры и относительной влажности на эксплуатационную стойкость стеклопластиков на основе эпоксирезорцинового и полициануратных связующих. Проведены сравнения стойкости к тепловлажностному старению материалов на основе этих связующих, а также стеклопластиков полученных по расплавной и растворной технологии. Исследовались влагопоглощение, изменение остаточной прочности при изгибе при нормальной и повышенной температурах и структурные превращения (изменения области и температуры расстекловывания) в исследуемых стеклопластиках.

В работе [30] на примере углепластика на эпоксидном связующем приведены результаты исследования влияния климатических факторов на значения прочности при изгибе после лабораторных тепловлажностных и натурных климатических испытаний.

Исследование процессов сорбции и диффузии влаги в эпоксипластиках описано в работе Кротова А.С. [32]. В данной работе было установлено, что диффузия влаги в образцах ПКМ на эпоксидной матрице не подчиняется второму закону Фика вследствие неравновесности структуры, наличия процессов пластификации и гидролиза полимерной матрицы, и предложена модель влагопереноса с учетом повреждённой кромки образца после механической обработки.

Исследования ПКМ на основе эпоксидных связующих проводились также в работе Игонина Н.Г. [33]. В данной работе показана значимость диффузионных исследований для ПКМ и представлены результаты исследований диффузионного поведения органопластика, базальтопластика,

стеклопластика и углепластика на основе традиционных эпоксидных связующих.

Особый интерес при анализе тепловлажностного воздействия на ПКМ представляют исследования кинетики сорбции влаги непосредственно самой матрицей, т.к. именно она более всего подвержена воздействию повышенной влажности, что приводит к изменению свойств ПКМ на её основе.

Известно [34], что поглощение низкомолекулярных веществ в виде пара или газа полимерами происходит поэтапно и включает в себя их *адсорбцию* на поверхности и объемное поглощение (*абсорбцию, или растворимость*). Первый процесс является превалирующим при развернутой поверхности полимеров и их малом термодинамическом сродстве с низкомолекулярными веществами. Во всех других случаях превалирует растворимость, или абсорбция, обычно называемая просто *сорбцией*. При этом поглощаемое вещество называется *сорбатом*, а поглощающее – *сорбентом*.

Под сорбцией принято считать физико-химический процесс поглощения газов, паров, жидкостей из окружающей среды. Сорбция влаги полимерными материалами происходит в основном по диффузионному механизму, который и определяет скорость данного процесса. Согласно [34-36] диффузия вещества представляет собой самопроизвольный процесс переноса вещества вследствие направленного теплового движения частиц из области с высокой концентрацией в область с малой концентрацией. Диффузия по условиям протекания процесса подразделяется на взаимодиффузию, или просто диффузию, и самодиффузию. Практически все случаи переработки и эксплуатации полимерных материалов связаны с процессами взаимодиффузии, которые протекают при наличии градиента концентрации вещества. При самодиффузии данный градиент отсутствует.

Пропорциональность плотности потока молекул градиенту концентрации (первой производной концентрации по расстоянию) и скорости изменения концентрации (ее второй производной по расстоянию)

носит название законов Фика и соответствует фиковской диффузии. Для одномерной диффузии в идеальных условиях стационарного потока при отсутствии внешних сил первый закон, или первое дифференциальное уравнение Фика записывается в виде:

$$J = -D\frac{dc}{dx} \tag{1.1}$$

где $J=dm/dt$ – поток вещества, проходящего через площадь поперечного сечения S в единицу времени, dc/dx– градиент концентрации вещества. Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом диффузии, величина которого зависит от свойств диффузионной среды, природы диффузанта и температуры, и является мерой скорости выравнивания концентрации в заданной системе диффузант-диффузионная среда.

Нестационарный процесс диффузии описывается дифференциальным уравнением диффузии (2-ой закон Фика), которое заключается в пропорциональности скорости изменения вещества в различных точках пространства со второй производной концентрации по расстоянию:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{1.2}$$

Материал (диффузионная среда) зачастую имеет макроскопические дефекты (поры, микротрещины и др.), при которых проявляется не диффузионный (межмолекулярный), а фазовый перенос – перенос при котором в макродефектах образуется фаза диффузанта и перенос вещества в диффузионной среде происходит по этим макродеффектам, а не по межмолекулярному постранству. Значения коэффициента диффузии в таком случае составляют значения порядка 10^{-3}-10^{-1} см^2/с.

Таким образом, учитывая тот факт, что при диффузионном характере массопереноса значения коэффициента диффузии изменяются в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-12}см^2/с, по результатам определения значений коэффициента диффузии можно сделать вывод о характере наблюдаемого процесса диффузии, а также о наличии дефектов в материале.

Традиционный вид кинетической сорбционной кривой представляет собой возрастающую кривую с площадкой насыщения. Вид кинетической сорбционной кривой может отличаться от типичного из-за химического взаимодействия сорбента с сорбатом, от структурной неоднородности сорбата и др.[33]. Выделяют четыре основных типа аномальной сорбции, кинетические кривые которых представлены на Рисунке 1.4.

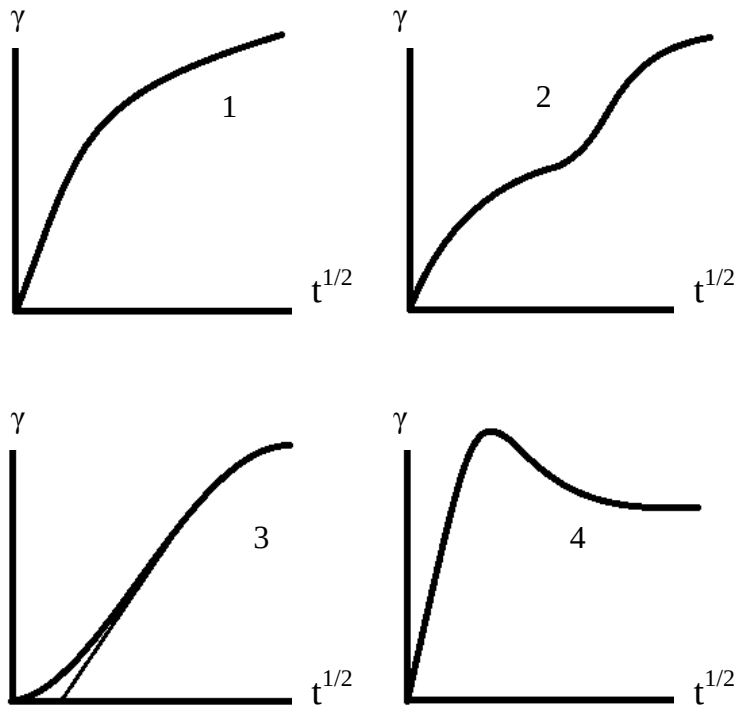


Рисунок 1.4 – Кинетические кривые аномальной сорбции:
1- псевдонормальная; 2- двухстадийная; 3 – S-образная; 4 – экстремальная [33, 34].

Первый тип аномальной кривой сорбции относится к псевдонормальному типу и характеризуется линейным участком только для начальной стадии сорбции ($\gamma<0,3$) в координатах γ-$t^{1/2}$, где $\gamma = M_t/M_\infty$[34].

Второй тип кривой относится к двухстадийному типу. Первая стадия сорбции подчиняется закону Фика. При переходе от первой ко второй стадии устанавливается квазиравновесие. Вторая стадия сопровождается медленным

увеличением количества сорбированного вещества и большими временами установления равновесного состояния.

S-образный тип кинетической кривой сорбции (третий тип) имеет перегиб при $\gamma \approx 0{,}5$, обычно наблюдается в стеклообразных сильно набухающих системах [33, 34].

Кроме перечисленных типов кривых, выделяют кривые с переходом через максимум (экстремальный тип) (кривая 4).

Сорбция влаги на начальной стадии ($\gamma < 0{,}6$) описывается больцмановским решением уравнения диффузии в полубесконечной среде, при упрощении которого принимает вид, удобный для обработки опытных данных [34].

$$\gamma = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{1/2} \qquad (1.3)$$

Для этой стадии процесса результаты измерений представляют в виде графика зависимости $\gamma - t^{1/2}$, а коэффициент диффузии вычисляют по формуле:

$$D = \frac{\pi}{16}G^2 \text{, где } G = \partial\gamma/\partial(t^{1/2}) \qquad (1.4)$$

Для расчета коэффициента диффузии D в случае псевдофиковского характера кинетики сорбции рекомендуется воспользоваться уравнением с временем половинного насыщения образца сорбатом $t_{1/2}$ ($M_t/M_\infty = 0{,}5$) [34]:

$$D = 0.04939\ h^2/t_{1/2}. \qquad (1.5)$$

В ряде работ [37-39], направленных на исследование влияния кромочного эффекта образцов из ПКМ на влагоперенос и определение истинного коэффициента диффузии влаги в образцах, а также учитывается диффузия воды по различным направлениям. Эти работы предлагают модели и математический аппарат, описывающий процессы диффузии в материалах, имеющих в своей структуре поврежденную кромку или дефекты поверхности, либо применяющийся для слоистых металлополимерных композиционных материалов типа СИАЛ, где диффузия влаги вглубь материала идет только через кромки материала.

Уравнение (1.5) было рассмотрено в работах Игонина [33, 40-42] при исследовании псевдофиковского характера сорбции влаги ПКМ для расчета коэффициента диффузии на начальной стадии, а также при определении коэффициента диффузии по кинетике десорбции. Рассчитанное значение данного коэффициента в подобном обобщенном приближении позволяет судить о механизмах диффузии воды в исследуемых материалах.

Исходя из выше перечисленного, анализ кинетических кривых сорбции влаги как отвержденного ненаполненного связующего, так и ПКМ на его основе, позволяет охарактеризовать их поведение в условиях повышенной влажности, а рассчитанный коэффициент диффузии влаги может свидетельствовать о характере массопереноса влаги в материале.

При исследовании диффузионных процессов в полимерных материалах широкое распространение получил сорбционный метод вследствие его простоты, наглядности получаемой информации, возможности получения значений коэффициентов диффузии в широком интервале значений (от 10^{-6} до 10^{-12} см^2/с). Метод заключается в экспозиции образцов в заданных стационарных тепловлажностных условиях с определением текущего значения массы M_t в процессе выдержки до установления постоянного значения массы M_∞.

При определении изменения массы образцов в процессе экспозиции строится зависимость относительного изменения массы $\gamma=M_t/M_\infty$ от времени в координатах γ - $t^{1/2}$.

Типичный вид кинетических сорбционных кривых – выпуклая возрастающая линия с площадкой насыщения, которая характеризует равенство скоростей процессов сорбции и десорбции, что свидетельствует о термодинамическом равновесии [33].

Как указывалось, во многих случаях сорбции влаги полимерными материалами наблюдается аномальная «нефиковская» диффузия, проявляющаяся в особом характере зависимости $M_t/M_\infty=f(t^{1/2})$. Отклонения от второго закона Фика обычно связаны с изменением конформации

макромолекул, а также с перемещениями структурных элементов полимера, происходящими в результате взаимодействия его макромолекул с молекулами диффундирующего вещества. Оба эти процесса имеют релаксационный характер [34].

Таким образом, исследование поведения материалов на полимерной основе в процессе воздействия повышенной температуры и влажности позволяет получить важнейшую информацию, необходимую при разработке новых связующих и ПКМ на их основе, стойких к воздействию эксплуатационно-климатических факторов и предназначенных для использования в узлах и агрегатах авиационной техники.

1.2 Термостойкие полимерные композиционные материалы и их устойчивость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) в последние годы приобретают все большее значение как основные конструкционные и функциональные материалы для авиационных, космических и машиностроительных изделий и используются взамен традиционных металлических сплавов [44]. Применение в авиастроении современных ПКМ обеспечивает не только существенное снижение массы конструкций и узлов, но и повышение ресурса, живучести конструкции, снижение затрат на производство и эксплуатацию самолетов.

По данным Европейской ассоциации производителей авиационной техники доля ПКМ в конструкциях летательных аппаратов продолжает расти. Такие крупные мировые компании как Boeing (США), Airbus (ЕС), Mitsubishi Heavy Industrial (Япония), Объединенная авиастроительнпая корпорация ОАК (Россия) увеличивают долю ПКМ, в основном углепластиков, в узлах и конструкциях разрабатываемых летательных аппаратов [45].

1.2.1 Полимерные матрицы и термостойкие ПКМ на их основе

ПКМ на основе широко распространённых эпоксидных связующих имеют ряд недостатков, которые препятствуют применению данных материалов в узлах и ответственных конструкциях авиа- и ракетной техники с рабочими температурами выше 200 °С: их деформационная теплостойкость не превышает 120-140 °С, равновесное влагопоглощение может достигать 12 %масс.), им свойственна недостаточная огнестойкость (КИ около 20, горючие).

Повышение температуры эксплуатации и расширение области применения эпоксипластиков стало возможным в первую очередь за счет использования модифицированных эпоксидных связующих (использование смеси с фенольными смолами, гетерофазная эластификация, введение антипиренов), так как теплостойкость армирующих наполнителей, особенно углеродных, существенно выше теплостойкости традиционных полимерных матриц [46].

Высокие требования к новым ПКМ для эксплуатации в условиях высоких рабочих температур способствовали переходу к малеинимидным и полиимидным связующим, на основе полиариленов и полигетероариленов, температуры стеклования которых достигают 230-370 °С [47].

Среди термостойких полимерных связующих для получения ПКМ с повышенными рабочими температурами широкое применение получили полиимидные матрицы (бисмалеинимиды, термопластичные полиимиды, полимидные связующие на основе смесей имидообразующих олигомеров и др.).

Использовать термопластичные полиимиды, особенно в производстве изделий из высоконаполненных волокнистых ПКМ, получаемых традиционными технологическими приемами, крайне сложно. Высокая вязкость термопластичных композиций на основе полигетероариленов наряду с высокими температурами формования не позволяет реализовать два главных условия, отвечающих за работоспособность ПКМ: непрерывность

матрицы и взаимодействие матрица-наполнитель. Из-за плохой смачиваемости такими связующими наполнителя и высокой пористости пластиков на их основе, вклад термопластичных матриц в свойства ПКМ снижен, несмотря на их высокую трещиностойкость [1].

Наиболее радикально удается решить технологические проблемы при переходе к составам на основе термореактивных связующих. Они позволяют создать весь необходимый ассортимент термоустойчивых материалов, в том числе высоконаполненных ПКМ. Конструкционные свойства имидореактопластов по механическим свойствам достигли уровня свойств эпоксипластов, что позволяет использовать их в изделиях новой техники, длительно эксплуатируемых при температурах 200-300°С [1].

Для бисмалеинимидов (БМИ) критическими параметрами качества ПКМ являются влагопоглощение и трещиностойкость, прежде всего при использовании БМИ в производстве изделий электротехнического назначения (теплостойкие печатные платы) и крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения. Влагопоглощение данных материалов в основном определяется адсорбцией молекул воды вторичными и третичными азотсодержащими группами и диффузией на границах доменов, образующихся в результате свободнорадикальной гомополимеризации бисмалеинимидов [47].

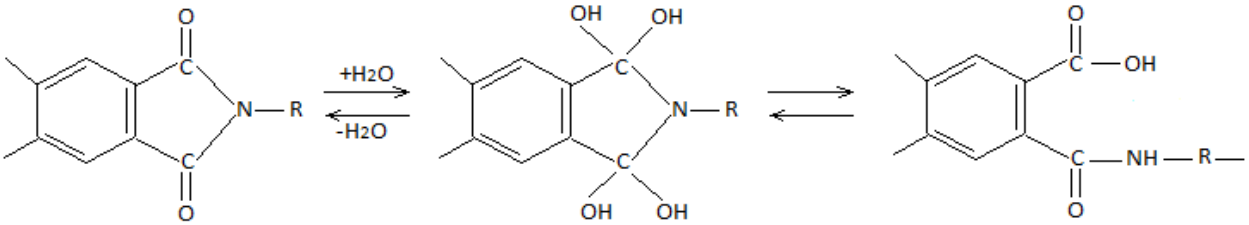
Технологические сложности, связанные с применением высоковязких растворов в высококипящих растворителях и высоковязких расплавов, были преодолены при разработке связующих в виде высококонцентрированных растворов в спиртах смесей имидообразующих мономеров. При этом используются смеси диаминов с кислыми эфирами многоосновных ароматических кислот (тетра- и дифункциональных), а синтез полиимида обычно проводят непосредственно на наполнителе – метод PMR (полимеризация мономерных реагентов, in situ). Принцип PMR использован для изготовления большинства имидопластов на основе сетчатых

полиимидов таких как PMR-15, LARC (NASA, США), АПИ-2, АПИ-3 (Россия, МАТИ) [1, 48].

Использование активных и пассивных растворителей в составах связующих АПИ-2 и АПИ-3, а также поликонденсационные процессы синтеза олигоамидоэфира, его имидизации (образования олигоимида) с выделением легколетучих низкомолекулярных продуктов *(в основном этанола и воды*) [49], приводят к образованию пористости матрицы, что в дальнейшем влияет на сорбцию влаги в условиях эксплуатации ПКМ на основе данных матриц.

Образование редкосетчатого сополиимида Skybond, СП-97 сопровождается выделением летучих продуктов, которое происходит вплоть до температуры 350 °С. Испарение растворителей, образование полиамидоэфиров, их имидизация и межмолекулярные реакции протекают одновременно, сопровождаясь резким нарастанием вязкости, что препятствует удалению летучих из наполненных композиций, усложняет совмещение процесса синтеза полимида с подготовкой материала к формованию изделий. Несогласованность указанных процессов также приводит к высокой пористости материалов (до 20 %об.) на основе этих связующих.

Высокая пористость матриц может негативно сказываться на свойствах композиционных материалов особенно при эксплуатации в климатических условиях с повышенной влажностью воздуха и атмосферными осадками, так как сорбированная влага в порах в условиях эксплуатации (до 350 °С) может переходить в перегретый пар и вызывать гидролиз, протекающий предположительно по следующей схеме:



Снижения пористости материала можно достичь при использовании ступенчатого нагревания смеси мономеров, нанесенной на поверхность наполнителя из 60-80%-ных растворов в метаноле (или этаноле), так как в этом случае к моменту гелеобразования связующего удается полностью удалить летучие продукты.

Технологические трудности, связанные с совмещением связующего с наполнителем, удаление низкомолекулярных продуктов реакции отверждения, а также использование в составах растворителей (этилового, фурилового спирта) являются недостатками данного класса связующих для получения термостойких ПКМ.

В работе [50] рассматриваются перспективные полициануратные полимерные связующие и гетероциклические полимерные связующие на основе тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с температурой эксплуатации ПКМ на их основе до 200 °С и 400 °С соответственно.

В структуре полициануратной матрицы в качестве узлов полимерной сетки выступают термостойкие ароматические триазиновые гетероциклы, которые и обеспечивают повышение теплостойкости.

Отверждение полициануратного связующего протекает без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов реакции, что позволяет получать монолитную матрицу и ПКМ на ее основе.

В работе [51] было проведено исследование стойкости ПКМ (углепластиков) на основе цианэфирного связующего к воздействию температуры и влаги. Было показано, что после экспозиции в климатической камере при температуре 80 °С и относительной влажности 85% в течение 195 суток статическая прочность при растяжении образцов углепластика при температуре 150 °С уменьшилась в 2 раза, наблюдалось также резкое снижение усталостных свойств.

Одним из термостойких связующих, разработанных в Российской Федерации, является гетероциклическое связующее марки ИП-5 (олигомер –

в виде порошка), которое в процессе отверждения образует лестничную гетероциклическую структуру в результате изомеризационной полициклизации, протекающей без выделения низкомолекулярных продуктов реакции. Для синтеза олигомера используют тетранитрил ароматической тетракарбоновой кислоты 4,4’-(м-фенилендиокси) дифталонитрил и 3,3’-дициано-4,4’-диаминодифенилметан, в качестве термостабилизатора дополнительно введен 1,2-бис(цианоэтил)карборан. Основным недостатком связующего ИП-5 является его высокая стоимость и большая трудоемкость изготовления, а также применение 1,2-бис(цианоэтил)карборана для повышения теплостойкости [52].

Фталонитрильные связующие представляют собой новый перспективный класс термостойких связующих (температура стеклования до 450°С), используемых для создания ПКМ конструкционного назначения [53].

В этом случае в качестве связующих используются олигомеры, содержащие концевые фталонитрильные фрагменты, обобщенная формула которых представлена на Рисунке 1.5.

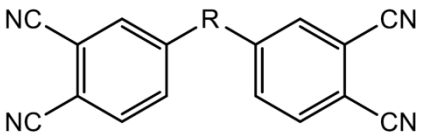


Рисунок 1.5 – Обобщенная формула фталонитрильного связующего.

Как было установлено в исследованиях методом ИК-спектроскопии [54] (Рисунок 1.6), отверждение фталонитрильных связующих происходит преимущественно по нитрильным (–C≡N–) группам, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения (2232 см$^{-1}$) с образованием фталоцианиновых и триазиновых структур (Рисунок 1.7), а также линейного полиимина *(полиизоиндолина)* (Рисунок 1.8), образующих пространственную сетку (рисунок 1.8).

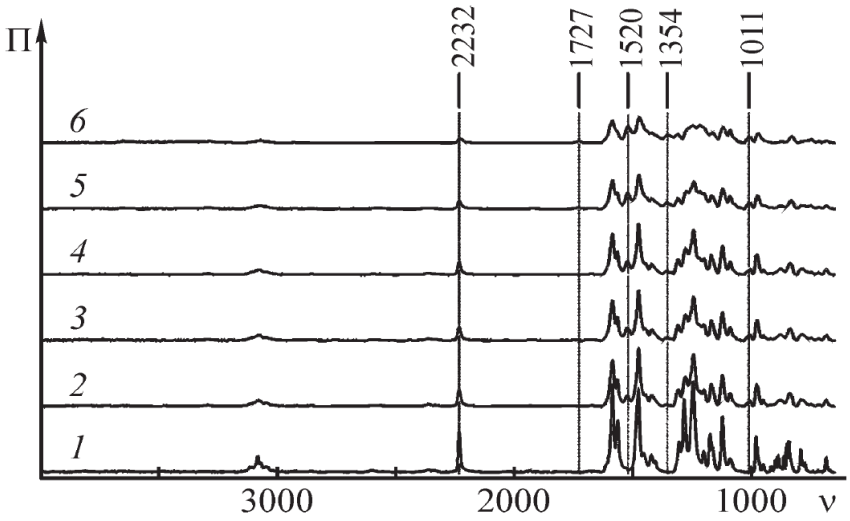


Рисунок 1.6 – ИК-спектры связующего: исходного (1) и отвержденного при 230 °С (2), 250 °С (3), 325 °С (4), 350 °С (5) и 375 °С (6).
П – поглощение, ν – волновое число (см$^{-1}$) [54].

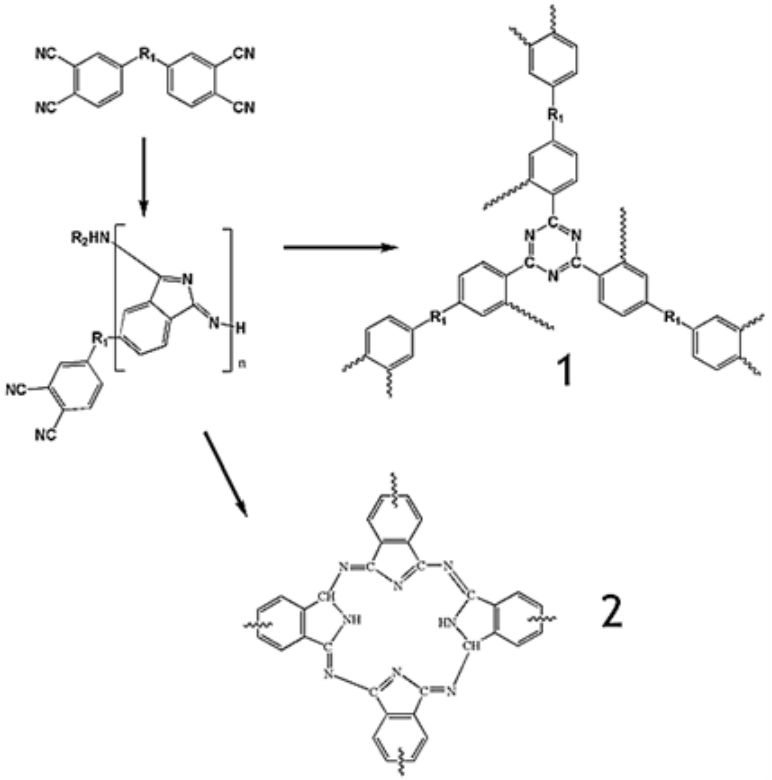


Рисунок 1.7 – Полимеризация фталонитрильного связующего с образованием триазиновых (1) и фталоцианиновых (2) циклических структур.

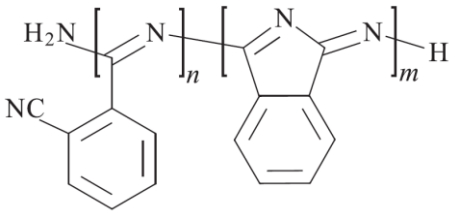


Рисунок 1.8 – Линейный полиимин [54].

Схематическое представление структуры отвержденного фталонитрильного связующего приведено на Рисунке 1.9.

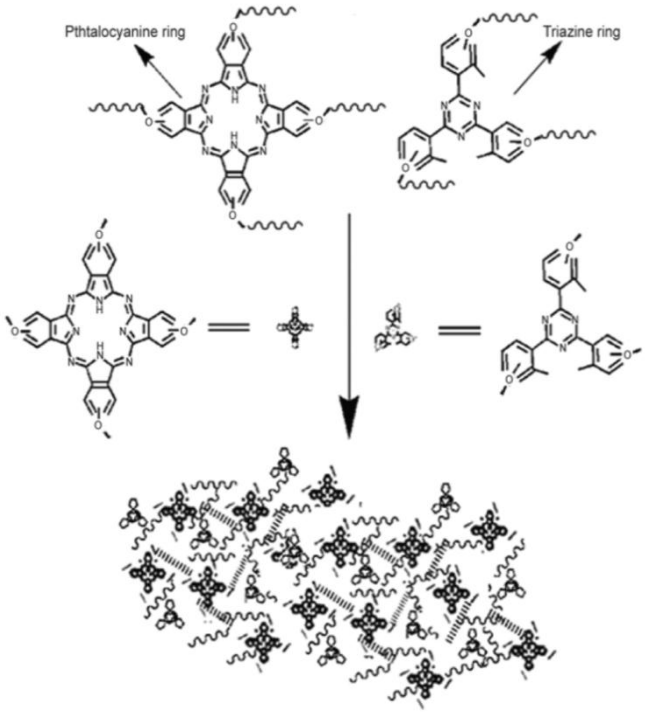


Рисунок 1.9 – Схема образования фталонитрильной матрицы [55].

Связующие данного класса, как правило, получают в виде порошков, расплавы которых имеют низкую вязкость, что позволяет применять технологии RTM, RFI, VARTM для изготовления изделий из ПКМ (патент US 5925475, US 6001926, US 6297298, US 7642336) [56]. Порошковая технология изготовления препрега, в отличие от применяемой для большинства полиимидных связующих растворной технологии с использованием активных растворителей, является более экологичной, безопасной и эффективной.

На Рисунке 1.10 представлена сравнительная диаграмма областей использования полимерных связующих различной природы в зависимости от прочностных свойств и температуры эксплуатации ПКМ на их основе, а в Таблице 1.2 представлены свойства полимерных матриц различной природы.

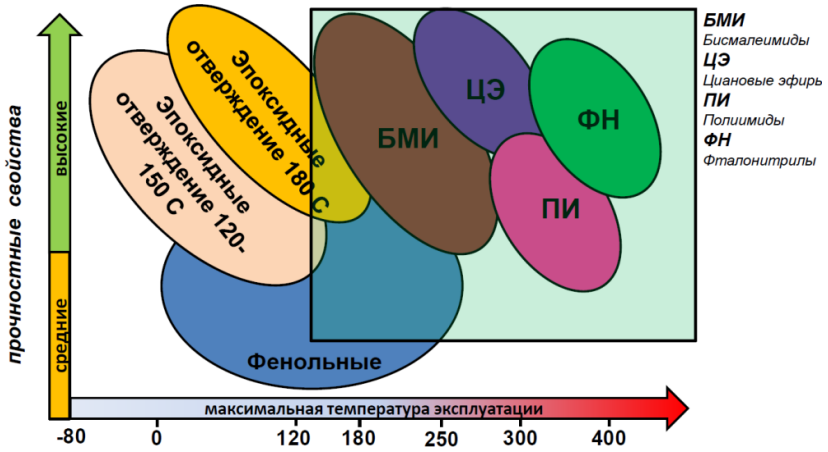


Рисунок 1.10 – Основные классы связующих для ПКМ конструкционного назначения.

Таблица 1.2 – Сравнительные характеристики полимерных матриц на основе термореактивных связующих [50].

Показатель	***Эпоксидные связующие***	***Полиимидные связующие***		***Полициануратные связующие***		***Связующее ИП-5[1]***
		PMR-15	***Бис-малеинимиды***	***BCT-1210[2]***	***Hex-Ply 954-3A***	
Плотность,г/см^3	1,23-1,30	1,32	1,25-1,35	1,23	1,19	1,24
Прочность при растяжении, МПа	60-120	48-56	40-80	80-90	56	85
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,6-3,6	3,9-4,5	4,2-4,9	3,17	3,3	4,5
Относительное удлинение, %	2,8-5,0	1,4	1,5-2,5	3,2	1,9	2,3
Температура стеклования, °С	100-200	330-370	250-350	240	197	400-450

1 Гетероциклическое связующее ФГУП «ВИАМ», ТУ 1-595-12-881-2005

2 Полициануратное связующее ФГУП «ВИАМ», ТУ 1-595-12-1042-2008.

В ФГУП «ВИАМ» в настоящее время разработано новое порошковое тетранитрильное связующее марки ВСН-31 (ТУ 1-595-12-1376-2013,

разработка защищена патентом РФ) [56, 57], полученное на основе высокотемпературных мономеров с температурой плавления 190 °С и конечной температурой термической обработки до 350 °С, а также разработаны углепластики марки ВКУ-38ТР и марки ВКУ-38ЖН на его основе с рабочей температурой до 300 °С. Нанесение данного фталонитрильного связующего на наполнитель может осуществляться из расплава или методом напыления, давая возможность получать препреги с практически неограниченной жизнеспособностью.

1.2.2 Влияние воздействия повышенной влажности на полимерные матрицы различной химической природы

К связующим и матрицам ПКМ предъявляется широкий комплекс требований как на стадии изготовления композита, так и в процессе эксплуатации узлов и деталей [18].

Полимерная матрица является наиболее важным компонентом ПКМ, который определяет его технологические и эксплуатационные свойства. Назначение полимерной матрицы состоит в восприятии нагрузки и ее перераспределении через сформированный межфазный слой на наполнитель, в сохранении ориентации армирующих волокон в материале и в защите армирующего наполнителя от негативного воздействия окружающей среды. Комплекс требований, предъявляемых к полимерной матрице в ПКМ, на этапе эксплуатации включает в себя сохранение высоких значений физико-механических характеристик, определяющих во многом свойства композиционного материала, его термостойкость и стойкость к воздействию факторов окружающей среды предполагаемых условий эксплуатации [8, 18].

Влияние воздействия повышенной температуры и влажности на ПКМ может быть как обратимым, так и необратимым. Тепловлажностное воздействие, например, может вызывать обратимое изменение значений температур релаксационных переходов в полимерной матрице ПКМ. Как было показано в работах [18, 34] при длительной экспозиции ПКМ в условиях повышенной влажности, сорбированная полимерной матрицей

влага занимала имеющийся свободный межмолекулярный объем, тем самым увеличивая подвижность сегментов макромолекул, что в свою очередь приводило к снижению температуры стеклования (T_c) [34]. Однако сушка материала приводила к тому, что температура стеклования принимала практически исходное значение.

Влагопоглощение полимерных матриц определяется полярностью звеньев полимера, плотностью молекулярной сетки, надмолекулярной структурой на микро- и макроуровне [8]. Например, высокие значения влагопоглощения в эпоксидных матрицах связаны с высокой концентрацией гидроксильных и аминных групп в макромолекулах. Замена в связующих аминных отвердителей на аллильные позволяет снизить влагопоглощение ПКМ на их основе в 2-5 раз. При этом показано, что влагопоглощение эпоксидных матриц на величину порядка 6 % масс вызывает снижение температуры стеклования T_c на величину до 50-60 °С

Влагопоглощение бисмалеинимидных связующих первого поколения (отвердители амины, аминогидразиды) и эпоксидных связующих имеют близкие значения. Средние значения влагопоглощения для БМИ типа К601, Н795 составляют 4,5% масс, эпоксидных связующих 5208, МУ720, ВС-2526 - до 5-6,5% масс. (влагопоглощение 9,5% масс. после 100 часов выдержки в воде при 100 °С).

На Рисунке 1.11 приведены кривые влагопоглощения бисмалеинимидных смол. Так, например, БМС марок М751 и Н795 после выдержки в дистиллированной воде при 20 °С в течение 1000 часов поглощают 4-5 % воды. Образцы БМС марки Н795 выдерживали также в условиях 70 °С и 98% относительной влажности.

Следует отметить, что скорость сорбции влаги в БМС выше, чем в эпоксидных связующих и равновесные значения влагопоглощения достигаются быстрее [58].

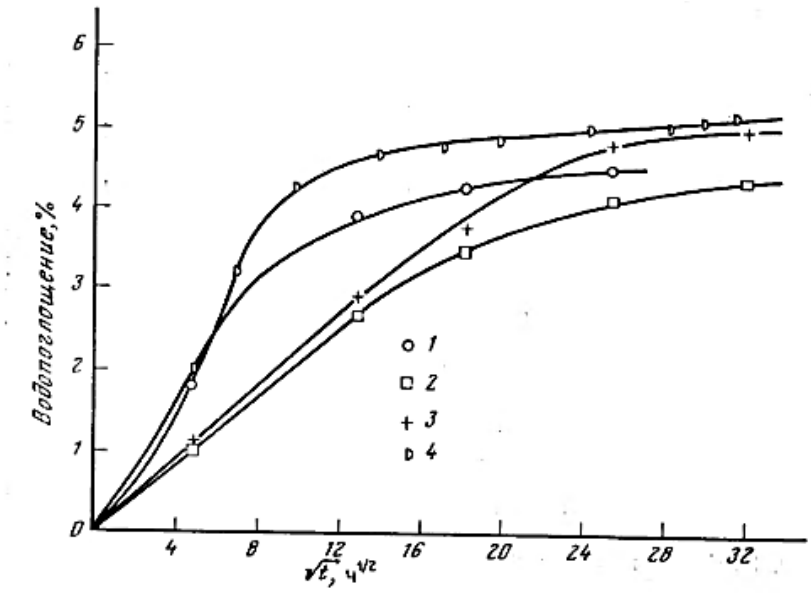


Рисунок 1.11 – Влагопоглощение бисмалеинимидных смол.

1 – смола К601, 2 – смола М751, 3 – смола Н795 (1-3 в воде);

4 – смола Н795 (70 °С, отн. влажность 98%) [58].

Для ПКМ на основе эпоксидных матриц с температурой отверждения 120-170°С температура длительной работоспособности во влажной среде снижается до 80-120°С, а на основе БМИ до 150-160^0 С.

Сорбированная влага снижает не только температуру стеклования отвержденных БМИ на 50-60°С, но и модуль упругости на 25-30%. Для снижения влагопоглощения БМИ используют составы связующих с низкой концентрацией групп (-ОН) и третичных азотсодержащих групп (при отверждении аминами, ангидридами с ускорителями - комплексами третичных аминов) [1, 8].

Для БМИ, отвержденных аллильными соединениями, которые относят к 2-му поколению, водопоглощение составляет до 2,5-3% масс. Для 3-го поколения БМИ, эластифицированных теплостойкими термопластами, влагопоглощение снижается при оптимизации межфазной границы гетерофазной матричной структуры отвержденного БМИ и составляет 0,8-1,2% масс. Температура стеклования во влажной среде таких БМИ снижается не более чем на 20-40°С.

В Таблице 1.3 представлены значения температуры стеклования некоторых марок БМИ-связующих в сухом и во влажном состоянии, а также их водопоглощение [1].

Таблица 1.3 – Свойства промышленных составов отвержденных бисмалеинимидов [1].

Свойства	***Fiberite X-86***	***Hysol EA9102***	***Hysol EA9655***	***Hexcel F650***	***Hexcel F178***	***Narmo 5250-2***
T_c (сухой), ºС	290	298	253	316	260	321
T_c (увлажн.), °С	-	210	118		140	-
Водопоглощение, %	4,4	-	-	4,3	3,7	3,3

Общее количество летучих при получении матриц на основе имидообразующих мономеров марок PMR-15, АПИ в 2 раза меньше, чем при отверждении СП-97 и Skybond, удаление летучих продуктов дает возможность получать пластики с пористостью не более 1–2 % об., что сказывается на влагопоглощении и изменении рабочих температур данных материалов во влажной среде. Характеристики отвержденных ненаполненных связующих на основе смесей имидообразующих мономеров представлены в Таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Свойства отвержденных ненаполненных полиимидов на основе смесей имидообразующих мономеров [1, 8] .

Показатель свойств	***Авимиды на основе NR-150***			***Skybond 701, СП-97***	***PMR-15[1)]***	***БМИ****
	АвимидN	***К-II***	***К-III***			
Общее количество летучих, %масс.	30-32			30-32	12-26	-
Пористость,% об.	6	10	0,5	До 20	0,5-2	1,0-2,5
Водопоглощение, % (вода, 70°С, 2 недели)	1,0	1,0	1,0	5	1,6	1,5-5,0
$T_{c\ сух.}$, ºС	340-370	277	250	330-350	330-370	220-350
$T_{c\ влажн.}$, °С	230	230	205	250-280	280	180-200

Примечание:* для сравнения; [1)] Свойства отвержденных АПИ-2, 3, LARC-160 аналогичны.

Длительная экспозиция в условиях повышенной влажности может вызывать необратимые изменения в материале, такие как гидролиз и микрорастрескивание. Эффект микрорастрескивания наблюдался например при погружении в воду образцов имидных углепластиков марки Avimid K3B/IM7 и PETI-5/IM7 (при 60 °C и 43 °C) и при выдержке в тепловлажностных условиях (при 80 °C и относительной влажности 75%, 50% и 25%) [1].

С целью повышения трещиностойкости проводят эластификацию связующего. Так, например, при эластификации связующего PMR-15 фторсодержащими полиимидом NR-150B2 водопоглощение составляет 1%, в то время как для неэластифицированного связующего 1,6% [8].

Гидролиз может стать основной причиной потери массы полимера после длительного погружения в воде. [29]. Например, при длительном нахождении в воде в стеклопластиках происходят такие необратимые процессы как гидролиз связующего, выщелачивание волокон, разложение и вымывание (диффундирование) аппрета, что приводит к необратимым изменениям механических характеристик материала. При повышении температуры воды происходит увеличение скорости указанных деструктивных процессов [59].

Основное влияние повышенной влажности на полимерные матрицы, связано с сорбцией воды полимером, которая сопровождается физическими и химическими эффектами. Физические эффекты проявляются в пластификации, набухании (увеличения объема), возникновении напряжений (диффузионных) вплоть до растрескивания, а также экстракции растворимых веществ.

Пластификация полимерной матрицы, вызванная сорбированной влагой, приводит к снижению температуры релаксационных переходов и к изменению механических свойств ПКМ (снижение прочности, модуля упругости, изменение характера кривой нагружения).

Сорбированная вода в роли пластификатора, облегчая подвижность сегментов и межузловых участков полимерной цепи, может приводить к перегруппировке функциональных групп с последующим структурированием и повышением температуры стеклования материала, либо наоборот к снижению температуры стеклования вследствие снятия стерических ограничений и облегчения подвижности участков полимерных цепей.

Так в работах [60-61] описаны эффекты, связанные с предполагаемым доотверждением полимерной матрицы в процессе тепловлажностного воздействия на ПКМ. Однако, необходимо отметить, что в данном случае повышение температуры стеклования может быть связано не с доотверждением полимерной матрицы, а с релаксацией внутренних напряжений, обусловленной пластифицирующим эффектом сорбированной влаги и переходом новой структуры в термодинамически равновесное состояние.

В настоящее время имеется ряд публикаций [63-68], отражающих изучение процессов отверждения фталонитрильных связующих, повышение термостойкости полимерных материалов на их основе, на отработку технологии и режимов изготовления, а также на исследование физико-механических свойств композиционных материалов на основе данного типа связующего. Исследования по оценке влияния эксплуатационно-климатических факторов (воздействие повышенной влажности и температуры) на стабильность свойств ПКМ на основе фталонитрильных связующих либо носят разнородный отрывочный характер, либо результаты подобных исследований не опубликованы.

1.2.3 Влияние воздействия повышенной влажности на границу раздела волокно-матрица и армирующий наполнитель в ПКМ

Исследование свойств полимерных матриц без учета специфики гетерофазных систем не позволяет объективно оценить роль матрицы в ПКМ. Свойства ненаполненного отвержденного связующего отличаются от

свойств матрицы в наполненном материале, в котором существенную роль играет межфазный слой на границе раздела матрица-наполнитель, сформированный под влиянием поверхности наполнителя в процессе отверждения связующего. Межфазный слой обеспечивает взаимодействие в системе матрица-наполнитель в ПКМ, химическое строение, морфология и свойства межфазного слоя играют важную роль в свойствах композиционного материала [8, 31]. Обычно структура межфазного слоя является слабо упорядоченной с большим количеством различных дефектов, что способствует диффузии влаги именно по границе раздела фаз вглубь материала. Этот межфазный слой также как и матрица подвержен изменениям в условиях воздействия внешних факторов эксплуатации ПКМ

Причиной снижения физико-механических свойств ПКМ при воздействии влаги может являться ослабление взаимодействия на границе раздела матрица-наполнитель. Кроме этого, сорбция влаги полимерной матрицей приводит к изменению её линейных размеров (набухание), что влияет на распределение внутренних напряжений в ПКМ, и также может сказываться на свойствах материала.

Влияние сорбированной влаги на межфазный слой ПКМ заметнее всего на стеклопластиках. Поверхность стеклянных волокон очень активна за счет гидроксильных групп и различных других групп, содержащих катионы металлов, что способствует повышенной адсорбции влаги. Адсорбированная влага снижает поверхностную энергию волокон, вызывает набухание поверхностных слоев, увеличивая тем самым внутренние напряжения в материале, что приводит к образованию микротрещин и снижению механических свойств материала.

В [69] рассмотрен анализ напряженного состояния на границе раздела матрица-наполнитель для стеклопластика в состоянии влагонасыщения и сделан вывод, что для ПКМ с невысокой степенью наполнения (до 50% масс.) диффузионные напряжения могут играть важную роль, а для современных ПКМ со степенью наполнения волокнами 65-75% данные

напряжения сопоставимы с величинами разброса прочностных характеристик.

Наиболее интенсивно изменение прочностных свойств стеклопластиков происходит в начальный период экспозиции в условиях повышенной влажности. На этом этапе происходит заполнение водой дефектов материала, увеличение дефектов в местах концентрации напряжений, ослабление взаимодействия в межфазном слое и снижение прочностных свойств собственно стеклянных волокон. Дальнейшее длительное воздействие сорбированной влаги на стеклопластики может приводить к необратимым изменениям, связанным с процессами деструкции волокон, полимерной матрицы и межфазного слоя. При увеличении температуры ускоряются деструктивные процессы, вызванные поглощенной влагой [59]. Таким образом, адсорбционное взаимодействие на границе раздела матрица-наполнитель и изменения в межфазном слое под действием сорбированной воды в ПКМ играют важную роль в обеспечении стабильности свойств ПКМ при эксплуатации узлов и изделий из них в условиях с повышенной влажностью.

Исследования влияния сорбированной влаги на свойства углеродного наполнителя практически отсутствуют, поскольку изначально поверхность углеродных волокон гидрофобна, что создает проблемы обеспечения адгезии со связующими. Именно низкая адгезия при отверждении приводит к образованию дефектного межфазного слоя в углепластиках и его значительной чувствительности к воздействию влаги. Для повышения взаимодействия на границе раздела фаз в углепластиках проводят специальную обработку поверхности углеродного наполнителя перед его совмещением со связуюшим (окисление, высокотемпературная газовая обработка и т.д.).

Углеродные волокна в процессе производства покрывают технологическими замасливателями и аппретирующими составами и именно они при переработке и ткачестве текстильных форм, хранении и

транспортировании могут также приводить к поглощению влаги из окружающей среды и влиять на взаимодействие на границе раздела с полимерной матрицей.

Углеродные волокна, несмотря на пористую структуру их поверхности, имеют очень низкую гигроскопичность [6, 70]. Исходя из этого считают, что углеродный наполнитель не сорбирует влагу и при исследованиях влагопоглощения углепластиков основное изменение массы образцов связывают с сорбцией влаги полимерной матрицей, межфазным слоем на границе раздела матрица-наполнитель и микродефектами материала (трещины, моры и пр.) [8].

1.2.4 Тепловое старение термостойких ПКМ

Существенным недостатком известных отечественных и зарубежных углепластиков на основе термостойких связующих, ограничивающим область их применения, является низкая стойкость к термоокислительной деструкции, т. е. материалы не выдерживают длительного термического воздействия в диапазоне рабочих температур 350–400 °С, причем чем выше температура, тем интенсивнее протекает процесс термической деструкции.

Известны высокотемпературная модификация полимерного полиимидного связующего DMBZ-15 с температурой стеклования 414 °С и углепластик на его основе. Сохранение механических свойств углепластика DMBZ-15/T650-35 при температуре 370 °С составляет 45–62%. После изотермического старения при температуре 260 °С в течение 1000 ч сохранение прочности составляет лишь 51% [17, 18].

Отечественный углепластик КМУ-2ЛП на основе полиимидного связующего СП-97 и углеродной ленты ЛУ-П предназначен для работы при температурах до 300 °С с сохранением исходной прочности 70%, однако термическое старение в течение 500 ч при температуре 300 °С приводит к снижению до 50–60% от исходной прочности материала [71, 72].

При высоких температурах в полимерном материале могут протекать химические и физические превращения. Химические превращения, такие как деструкция, сшивание, полимераналогичные реакции макромолекул, связаны с изменением химического строения макромолекул полимеров и других компонентов, входящих в состав полимерного материала. Физические превращения обусловлены изменением физической структуры полимеров.

В качестве критерия стабильности материала в условиях воздействия климатических и эксплуатационных факторов (повышенная температура, влажность, УФ-излучение и т.д.), в частности для экспресс-оценки, выбирают постоянство массы образца. Изменение массы образца при воздействии внешних факторов может свидетельствовать о таких процессах, как деструкция, выделение летучих и низкомолекулярных продуктов реакции, сорбция влаги и др., что в свою очередь оказывает влияние на деформационные и прочностные свойства материала конструкции. На практике стойкость конструкционных ПКМ к воздействию повышенной температуры оценивают допустимым уровнем снижения механических свойств после экспозиции при заданной температуре в течение заданного времени [73].

Химические и физические превращения протекающие при эксплуатации изделий из ПКМ при рабочих температурах 300-400 °С приводят к изменениям свойств материалов, увеличению их дефектности. Эти процессы связывают с тепловым старением материала, которое в свою очередь может приводить к развитию процессов, связанных с повышением влагопоглощения.

Определение взаимосвязи величины наработки при повышенной температуре в условиях эксплуатации и чувствительности материала к воздействию наземных тепловлажностных условий является актуальной задачей, поскольку отсутствие таких данных на этапе разработки связующего и ПКМ на его основе приводит к большому объему натурных испытаний узлов и агрегатов, в результате которых может выясниться необходимость

применения в конструкции дополнительных защитных средств или введения ограничений по ресурсу и/или условиям и срокам эксплуатации изделия. Наличие подобных экспериментальных данных на этапе разработки рецептуры связующего и отработки технологии изготовления ПКМ на его основе позволит в значительной мере повысить эффективность исследований, сократить время разработок и испытаний, снизить расходы, повысить надежность изделий.

Выводы по литературному обзору

Проведенный обзор научно-технической литературы показывает, что существенное влияние на долговечность деталей из ПКМ оказывает не их механический износ, а процессы старения материала, в том числе при раздельном и совместном воздействии на него как механических нагрузок, так и факторов окружающей среды.

Исследование поведения материалов на полимерной основе в процессе воздействия повышенной температуры и влажности позволяет получить важнейшую информацию, необходимую при разработке новых связующих и ПКМ на их основе, стойких к воздействию эксплуатационно-климатических факторов и предназначенных для использования в узлах и агрегатах авиационной техники.

Исследования структуры состаренных материалов в сочетании с выявлением особенностей изменения их эксплуатационных свойств дают возможность более точно оценить влияние климатических факторов на термостойкие ПКМ, указать на слабые стороны материала, еще на стадии разработки, подобрать оптимальный состав и технологию изготовления изделия.

Литературный обзор показал, что исследования по оценке влияния эксплуатационно-климатических факторов (воздействие повышенной влажности и температуры) на стабильность свойств ПКМ на основе нового класса термостойких фталонитрильных связующих либо носят разнородный

отрывочный характер, либо результаты подобных исследований не опубликованы.

Химические и физические превращения протекающие при эксплуатации изделий из ПКМ при рабочих температурах 300-400 °С приводят к изменениям свойств материалов, увеличению их дефектности. Эти процессы связывают с тепловым старением материала, которое в свою очередь может приводить к развитию процессов, связанных с повышением влагопоглощения. Определение взаимосвязи величины наработки при повышенной температуре в условиях эксплуатации и чувствительности ПКМ к воздействию наземных тепловлажностных условий является актуальной задачей, особенно для изделий ответственного назначения. Наличие подобных экспериментальных данных на этапе разработки рецептуры нового термостойкого фталонитрильного связующего и отработки технологии изготовления ПКМ и изделий из него позволит в значительной мере повысить эффективность исследований, сократить время разработок и испытаний, снизить расходы, повысить надежность изделий.

Цель и задачи исследований

На основе проведенного анализа литературных источников сформулированы цель и задачи данной диссертационной работы.

Цель работы состояла в исследовании влияния повышенной температуры и относительной влажности на свойства и структуру термостойких углепластиков конструкционного назначения на основе фталонитрильного связующего, содержащего тетранитрил ароматической тетракарбоновой кислоты и аминный отвердитель, для оценки возможности их применения в теплонагруженных деталях машиностроительных конструкций.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) Провести анализ условий эксплуатации материалов в конструкции рабочего колеса центробежного компрессора, выбрать режимы

тепловлажностных испытаний. Провести исследования по влиянию тепловлажностных факторов на фталонитрильную матрицу и углепластики на её основе.

2) Определить характер кинетики сорбции влаги и параметры сорбции ненаполненной фталонитрильной матрицы и углепластиков на её основе, определить изменение температурной области эксплуатации объектов исследования после длительного воздействия повышенной температуры и влажности.

3) Определить изменение основных механических свойств термостойких углепластиков на основе фталонитрильного связующего, после длительного воздействия повышенной температуры и влажности.

4) Определить изменение механических свойств углепластиков после испытаний на тепловой ресурс и изменение их влагопоглощения после длительного воздействия рабочих температур.

Глава 2 Объекты, методы испытаний и исследований

В данной работе для решения поставленных задач были использованы следующие методы исследований и испытаний: проведение комплекса лабораторных тепловлажностных испытаний на воздействие повышенной температуры и влажности и исследование процессов сорбции влаги образцами отвержденного связующего и углепластиков на его основе, определение их параметров сорбции, исследование изменения структуры объектов исследований методами термического анализа, ИК-спектроскопии, методом растровой электронной микроскопии, а также исследование изменения механических свойств углепластиков в процессе тепловлажностного и теплового воздействия.

2.1 Объекты исследований

В качестве объектов исследований были рассмотрены отвержденное ненаполненное фталонитрильное связующее (фталонитрильная матрица) и конструкционные углепластики на его основе с различными углеродными наполнителями: марок ВКУ-38ТР (на основе равнопрочной углеродной ткани) и ВКУ-38ЖН (на основе углеродного жгута).

Образцы фталонитрильной матрицы получали путем отверждения связующего марки ВСН-31 (ТУ 1-595-12-1376-2013, разработка ФГУП «ВИАМ», патент РФ) в форме с последующей термической обработкой при температуре 350 °С.

Исследование углепластиков (ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН) на основе фталонитрильной матрицы проводили на образцах, вырезанных из заготовок в виде плит, полученных методом прессования и отвержденных по режиму, аналогичному режиму отверждения связующего.

Отвержденное фталонитрильное связующее ВСН-31 (матрица)

Полимерное фталонитрильное связующее марки ВСН-31, предназначено для создания термостойких ПКМ конструкционного

назначения и представляет собой смесь порошкообразных продуктов – тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты 4,4’-(м-фенилендиокси)дифталонитрила и аминного отвердителя. Связующее представляет собой мелкодисперсный однородный порошок от светло-жёлтого до светло-коричневого цвета с размером частиц до 500 мкм и насыпной плотностью 0,650 - 0,700 г/см^3.

После расплавления порошка связующего при температуре 180-185 °С образуется подвижная низковязкая жидкость с вязкостью не более 0,05 Па·с. Расплав связующего сохраняет требуемую вязкость при температуре до 200 °С в течение не менее 2 ч. Низкое значение вязкости расплава связующего позволяет проводить качественную пропитку волокнистого наполнителя, что обеспечивает высокое качество получаемого ПКМ на основе данного связующего.

Отверждение связующего происходит по ступенчатому режиму в интервале температур 250-350 °С и протекает без выделения летучих продуктов, что позволяет получать монолитную бездефектную полимерную матрицу. Плотность образцов отвержденного ненаполненного связующего ВСН-31 составляет 1,317±0,003 г/см^3. В Таблице 2.1 представлены некоторые свойства связующего ВСН-31.

Таблица 2.1 – Свойства фталонитрильного связующего марки ВСН-31.

Наименование показателя свойств	***Значение по ТУ1-595-12-1376-2013***
Внешний вид	Мелкодисперсный однородный порошок от светло-жёлтого до светло-коричневого цвета
Размер частиц порошка, мкм,	не более 500
Температура плавления, °С	180 – 190
Насыпная плотность, г/см^3	0,6 – 0,7
Вязкость при температуре (200 ± 1) °С, Па·с,	не более 0,05

Исследования свойств отвержденного ненаполненного связующего методами термического анализа ТГА и ДСК (ДТА) показали, что при температуре свыше 508 °С наблюдается увеличение скорости потери массы образцов и начинается интенсификация процесса термоокислительной деструкции. Дальнейший высокотемпературный нагрев отвержденного связующего в атмосфере воздуха приводит к образованию кокса (до 70 %).

Углепластики на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31, армированного равнопрочной углеродной тканью (ВКУ-38ТР) и углеродным жгутом (ВКУ-38ЖН)

Исследуемый углепластик марки ВКУ-38ТР представляет собой ПКМ на основе термостойкого термореактивного связующего марки ВСН-31 и равнопрочной ткани УТ-900И (ТУ 1916-001-45680943-10). Характеристики свойств углеродной равнопрочной ткани УТ-900И представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Свойства углеродной равнопрочной ткани УТ-900И.

Нормируемый показатель свойств	***Значение показателя по ТУ 1916-001-45680943-10***
Поверхностная плотность, г/м^2	(900 ± 7)
Ширина ткани, мм	(240 ± 30)
Тип нити, текс: основа (Т-800НВ-6000-40В) уток (Т-800НВ-6000-40В)	 225 225
Плотность нитей на 10 см, шт.: по основе ткани по утку ткани	 (56 ± 2) (56 ± 2)
Плотность нити, г/см^3	(1,8 ± 0,03)

Углепластик марки ВКУ-38ТР был получен в виде плит по технологии поперечной вакуумной пропитки сухого пакета ткани расплавом связующего с последующим прессовым формованием по ступенчатому режиму с

конечной температурой формования (300±5) ºС и последующей термообработкой при температуре (350±5) ºС. Плотность углепластика ВКУ-38ТР составляет 1570 ± 10 кг/м^3 (по ГОСТ 15139-69). Содержание матрицы в исследуемом углепластике составляет 30-36%масс.

Углепластик марки ВКУ-38ЖН представляет собой ПКМ на основе термостойкого термореактивного связующего марки ВСН-31 и высокомодульного жгута ЖГВ-430-12к (ТУ 1916013-45680943-201). Характеристики свойств углеродного высокомодульного жгута ЖГВ-430-12к представлены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Свойства углеродного высокомодульного жгута ЖГВ-430-12к.

Нормируемый показатель свойств	***Значение показателя по ТУ 1916013-45680943-201***
Номинальная линейная плотность жгута, текс	445
Отклонение фактической линейной плотности от номинальной, %	± 3
Плотность нити, г/см^3	(1,84 ± 0,03)
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, не менее	4000
Модуль упругости, ГПа, не менее	430

Углепластик марки ВКУ-38ЖН был получен в виде плит по технологии «мокрой» намотки с последующим прессовым формованием по ступенчатому режиму с конечной температурой формования (300 ± 5) ºС и термообработкой при температуре (350 ± 5) ºС. Плотность углепластика ВКУ-38ЖН составляет 1590 ± 10 кг/м^3 (по ГОСТ 15139-69). Содержание матрицы в исследуемом углепластике составляет 30-34%масс.

Характеристики свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН представлены в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Свойства углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН.

Показатели свойств	***ВКУ-38ТР***	***ВКУ-38ЖН***
Плотность, кг/м^3	1570 ± 10	1590 ± 10
Толщина монослоя, мм	0,210 ± 0,020	0,255 ± 0,025
Содержание матрицы, %масс.	32-36	30-34
Пористость, %	0,5-0,9	0,5-0,9
Рабочая температура,°С	300	300

2.2 Методы испытаний и исследований

2.2.1 Метод испытаний на воздействие повышенной температуры и влажности (тепловлажностные испытания)

Совместное воздействие повышенной температуры и влажности окружающей среды является одним из определяющих эксплуатационно-климатических факторов. Тепловлажностные испытания, имитирующие это воздействие, позволяют решать комплекс проблем, связанных с оценкой влияния предполагаемых условий эксплуатации на изменение структуры и прочностных свойств материалов. В общем случае кроме исследовательских целей результаты тепловлажностных испытаний могут применяться для выявления дефектов, возникающих в образцах и изделиях при хранении и эксплуатации, а также в целях выявления грубых нарушений технологических процессов изготовления изделий.

Сущность метода совместного воздействия повышенной температуры и влажности (тепловлажностных испытаний) заключается в выборе режимов и проведении тепловлажностных испытаний образцов материалов при их экспозиции до состояния равновесного влагопоглощения с последующим определением изменения микроструктуры и показателей основных служебных свойств в первую очередь таких, как механическая прочность.

В процессе тепловлажностных испытаний воздействие температуры определяет скорость процесса сорбции влаги в материале, а относительная влажность – величину равновесного влагопоглощения.

Последующие исследования изменений микроструктуры и релаксационного поведения увлажненного материала позволяют определить возможные изменения температурной области эксплуатации. При этом значения показателей механических (прочностных) свойств ПКМ в состоянии предельного влагопоглощения принимаются за нижнюю границу допустимых расчетных значений.

Параметры режимов тепловлажностных испытаний, как правило, определяют на основе анализа технических требований к изделиям по условиям эксплуатации согласно [74] и категории исполнения [75].

В данных исследованиях режимы тепловлажностных испытаний выбирались на основе наиболее жесткого сочетания факторов окружающей среды при хранении и эксплуатации узлов и конструкций в естественных условиях, которые представлены в Таблицах 2.5 и 2.6.

Сочетание температурно-влажностных параметров естественных условий различных климатических зон, учитываемых при всеклиматическом исполнении изделий, представлено в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Климатические зоны территории бывшего СССР на основе районирования для технических целей [74].

Климатический район	***Представительный пункт***	***Абсолютный максимум температуры воздуха, °С***	***Средняя годовая относительная влажность, %***
Жаркий сухой	Ташкент	**44**	58
Очень жаркий сухой	Ашхабад	**47**	52
Холодный	Тюмень	**39**	74
	Салехард	31	**80**
Очень холодный	Якутск	38	67
	Оймякон	33	71
Арктический восточный	Тикси	33	**82**
Арктический западный	Амдерма	31	**87**
	Диксон	27	**88**
Умеренно холодный	Москва	37	**76**
Умеренно теплый	Киев	**39**	**76**

Умеренно-теплый влажный	Рига	33	**80**
Умеренно влажный	Владивосток	36	**73**
Умеренно теплый с мягкой зимой	Одесса	37	**76**
Теплый влажный	Батуми	**40**	**79**

Таблица 2.6 – Климатические зоны земного шара на основе районирования для технических целей [76]

Макроклимати-ческий район или подрайон	***Пункт***	***Абсолютный максимум температуры воздуха, °С***	***Средняя годовая относительная влажность, %***
Тропический сухой	Блумфонтейн, ЮАР	37,8	54
	Монтеррей, Мексика	**41,7**	65
Тропический влажный	Битам, Габон	32,7	**81**
	Гавана, Куба	35,6	75
	Калькутта, Индия	**43,9**	73
	Ханой, Вьетнам	**42,8**	75
	Манаус, Бразилия	38,3	**84**

При проведении тепловлажностных испытаний была выбрана температура 60 °С как предельная положительная температура воздуха с учетом возможного перегрева материала (детали, узла) под влиянием солнечной радиации для заданных условий эксплуатации. Кроме того, для оценки влияния температуры при тепловлажностных испытаниях на сорбционные свойства объектов исследования, были выбраны также температуры в 20 и 40 °С.

Значения относительной влажности при проведении тепловлажностных испытаний выбирались 85 и 98%. Приведенные режимы испытаний нашли широкое отражение в работах, посвящённых исследованию влияния климатических факторов на свойства ПКМ [35, 40, 41, 77].

Указанные температуры тепловлажностных испытаний позволяют интенсифицировать процессы сорбции, но не приводят к термическому воздействию на объекты исследования.

Время экспозиции объектов исследований в тепловлажностных условиях испытаний определялось временем достижения их равновесного влагопоглощения. Форма, размер и количество объектов испытаний определялись действующей нормативной документацией на метод испытаний контролируемого показателя свойств и описаны ниже.

В процессе тепловлажностного воздействия проводили исследования процессов сорбции влаги объектами испытаний с последующей оценкой влияния поглощенной влаги на изменение их структуры и механических свойств.

Для тепловлажностных испытаний использовали оборудование, обеспечивающее автоматическое поддержание заданных режимов испытаний и возможность размещения необходимого количества объектов испытаний (образцов). Исследования проводили в стационарных условиях в автоматизированных климатических камерах тепла и влаги фирмы «Climats» (Франция), термостатах фирмы «Memmert» (Германия) и эксикаторах для погружения образцов в воду. Испытательное оборудование, обеспечивало автоматическое поддержание заданного режима испытаний по температуре с погрешностью не более ± 1 ºС, по относительной влажности не более ± 3 %.

2.2.2 Метод исследования сорбции влаги

Сущность сорбционного метода заключается в экспозиции исследуемых образцов в заданных тепловлажностных условиях с периодическим контролем изменения массы гравиметрическим методом. Время экспозиции определяется временем достижения состояния равновесного влагопоглощения, т.е. такого состояния образца, при котором периодическое взвешивание за последние 72 ч дает изменение массы,

составляющее не более 5% от полного изменения массы за всю продолжительность экспозиции [79].

Сорбционный метод получил широкое распространение при изучении диффузионных процессов в полимерных материалах вследствие его простоты, наглядности получаемой информации, возможности получения значений коэффициентов диффузии в широком диапазоне от 10^{-6} до 10^{-12} см^2/с. Метод стандартизован как в системе национальных стандартов ГОСТ и ГОСТ Р и ASTM, так и в международной системе стандартов ISO, что дает возможность получения сопоставимых экспериментальных данных в различных лабораториях (ГОСТ 4650, ГОСТ 12020, ASTM 5229 и др.).

В проведенных исследованиях сорбции объектами испытаний являлись образцы отвержденного ненаполненного связующего размерами 40х10х3мм и образцы углепластиков размерами 50х50х2мм с незащищенными торцами, вырезанные из отформованных плит. Режимы отверждения всех образцов идентичны.

Взвешивание объектов осуществлялось на аналитических весах марки GR-300 (Япония) с диапазоном измерений от 0 до 350 г, цена деления 0,0001 г, класс точности I, ГОСТ Р 53228.

Перед началом испытаний образцы кондиционировали по ГОСТ 12423 в течение 88 ч при (23±2) °С и относительной влажности (50±5) % в условиях, исключающих воздействие света. При кондиционировании производили контроль массы образцов.

Затем исследуемые образцы помещали в рабочий объем испытательной камеры с заданными тепловлажностными условиями в специальных держателях, выполненных из нержавеющей стали и обеспечивающих равномерную циркуляцию влажного воздуха со всех сторон образцов.

В процессе экспозиции образцы периодически извлекали, с их поверхности удаляли влагу при помощи фильтровальной бумаги и определяли их массу. Значение изменения массы определялось как среднее арифметическое значение измерений по 5-ти образцам.

Влагопоглощение W для испытуемых образцов в процессе экспозиции в тепловлажностных условиях вычисляли по формуле

$$W = \frac{(M_t - M_0) \cdot 100}{M_0}, \% \quad (2.4)$$

где M_0 - масса испытуемого образца в исходном состоянии, г;

M_t - масса испытуемого образца после выдержки в условиях испытания в течении времени t, г.

Полученные результаты изменения массы представляли в виде графика зависимости W= f (t) и M_t/M_∞ - $t^{1/2}$, где M_∞ - масса испытуемого образца при достижении равновесного состояния (квазиравновесного), с последующим анализом кинетики сорбции влаги и определением параметров сорбции – коэффициента диффузии и равновесного влагопоглощения.

Обработку результатов испытаний и их статистический анализ проводили при помощи компьютерных программ Excel и Statistica10.

2.2.3 Метод испытаний на воздействие повышенной температуры

Сущность метода заключается в выборе режимов и проведении лабораторных испытаний материалов на тепловое старение, определении влияния повышенной температуры (рабочей, предельной рабочей) на изменение значения прочности (при изгибе, сжатии, сдвиге, растяжении и др.) для оценки их теплового ресурса (наработки в часах при заданной температуре) в условиях испытаний и/или в реальных условиях эксплуатации.

Ускоренные испытания материалов при форсированных температурах основаны на проведении теплового старения при воздействии нескольких форсированных температур (не менее трех), которые превышают температуру эксплуатации (рабочую, предельную рабочую) с целью ускорения процессов теплового старения материала и сокращения времени испытаний.

Основным требованием при проведении теплового старения является отсутствие процессов и явлений, не характерных для материалов и изделий в реальных условиях эксплуатации, т.е. отсутствие химических и фазовых превращений не происходящих при эксплуатации материала в изделии.

При проведении исследований температуры испытаний выбирали на основе результатов предварительного термического анализа объектов исследований (ТМА, ТГА и др.), подтверждающих отсутствие совпадения или перекрывания температурной области испытаний и области релаксационных и физико-химических превращений материала при повышенной температуре.

Тепловое старение испытуемых образцов углепластика осуществляли в термостатах при температурах 300, 330, 350, 375 и 400°С, которые были выбраны на основе термогравиметрического анализа, при котором было установлено, что температура начала термоокислительной деструкции выше 520°С.

Для оценки эффективности условий термообработки образцы углепластиков подвергались тепловому старению после термической обработки на воздухе и в инертной среде.

В качестве критерия стабильности свойств материала при тепловом старении было выбран показатель изменения массы образца в процессе выдержки при высоких температурах.

Изменение массы образцов и обработка результатов в процессе воздействия повышенных температур определялась гравиметрическим методом.

Для расчета кажущейся энергии активации процесса теплового старения углепластиков на основе фталонитрильного связующего была использована традиционная экспоненциальная зависимость Аррениуса, характерная для активационных процессов, имеющая вид [78-80]

$$E_i = R\frac{T_j\,T_{j+1}}{T_{j+1}-T_j}\ln\frac{\tau_{T_j}}{\tau_{T_{j+1}}}, \qquad (2.1)$$

где T_j, T_{j+1} – температуры испытаний, К; j = 1, 2, ..., (n – 1);

τ_{T_j} и $\tau_{T_{j+1}}$, ч - продолжительность испытаний до достижения соответствующего значения показателя X_i при температурах T_j и T_{j+1}.

E_i – коэффициент (кДж/моль), характеризующий скорость процесса, кажущаяся энергия активации.

Значение величины коэффициента $E_{ср}$ определяли как среднее арифметическое значение коэффициентов E_i для каждой пары температур испытаний T_j и T_{j+1}

$$E_{ср} = \frac{E_1 + E_2 + \cdots + E_m}{m}, \tag{2.2}$$

где m – число значений показателя.

Время испытаний до достижения определенного заданного значения потери массы при любой температуре испытания рассчитывали по формуле

$$\ln \tau_{T_j} = \frac{E_i \left(T_{j+1} - T_j\right)}{R T_j T_{j+1}} + \ln \tau_{T_{j+1}} . \tag{2.3}$$

2.2.4 Методы испытаний механических свойств

Испытания механических свойств образцов углепластиков проводились в исходном состоянии и после увлажнения при достижении ими равновесного водо- и влагопоглощения в различных тепловлажностных условиях испытаний.

Изменение механических свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН оценивали при температуре 20°С по показателям прочности и модуля упругости при статическом изгибе на стандартных образцах размером 90х10х2 мм, прочности при межслоевом сдвиге на стандартных образцах размером 6х6х42 мм и прочности при сжатии на стандартных образцах размером 126х9,8х2 мм.

За результат испытаний принимали среднее арифметическое значение измерений 5 образцов.

Механические испытания углепластиков проводили по ГОСТ 25602-80 (сжатие), ГОСТ 25604-82 (статический изгиб), РД-50-675-88 (межслоевой сдвиг) на установке LFM-100 (Швейцария).

2.2.5 Методы термического анализа

Одними из наиболее чувствительных методов оценки воздействия повышенной влажности на полимерные материалы являются методы оценки изменения теплофизических свойств материала.

Методы термического анализа широко применяются при разработке и исследовании полимерных материалов и позволяют определять их поведение при воздействии температуры, в том числе фазовые и релаксационные переходы, которые могут быть использованы для характеристики температурной области эксплуатации таких материалов.

В данной работе были использованы такие методы термического анализа как термомеханический анализ (ТМА) и термогравиметрический анализ (ТГА).

Термомеханический анализ

Метод термомеханического анализа (ТМА) отмечается как наиболее популярный метод исследования свойств новых синтетических высокомолекулярных соединений и полимерных материалов. Не менее важным, хотя не столь распространенным, является применение метода ТМА для изучения структурных и химических изменений в полимерах и связанных с ними изменений термомеханических характеристик [81, 82]. В частности, методом термомеханического анализа исследовалось воздействие низкомолекулярных веществ, в том числе пластификаторов, на температуры релаксационных переходов в аморфных полимерах.

Изменения объема и линейных размеров полимеров при изменении температуры (тепловое расширение или сжатие и, соответственно, их изобарные термические коэффициенты объемного и линейного расширения) в заданном физическом состоянии обусловливаются ангармоничностью

тепловых колебаний звеньев (сегментов) или их частей (атомов и групп) и, следовательно, определяются характером межмолекулярных (ван-дер-ваальсовских) связей и интенсивностью теплового движения, т.е. фазовым и реологическим состоянием полимеров.

На основании вышеуказанного в настоящей работе была рассмотрена возможность использования метода термического анализа для оценки воздействия поглощенной влаги как на отвержденное фталонитрильное связующее, так и на углепластики на его основе.

При термомеханическом анализе используются разные виды нагружения и измерения отклика исследуемого материала, такие как пенетрация, изгиб, расширение, кручение.

Исследование релаксационного поведения полимерных материалов и ПКМ методом расширения позволяет снизить влияние наполнителя на релаксационные характеристики, особенно в направлении, перпендикулярном направлению армирования.

Исследование температур релаксационных переходов методом расширения основано на контроле относительного изменения размеров образца (удельного объема) в процессе нагрева. Этот метод близок к методу дилатометрии, когда измеряются изменения размеров твердых тел или жидкостей при приложении незначительной нагрузки. Например, фазовые и релаксационные переходы могут происходить на фоне теплового расширения. При этом значение температуры релаксационного перехода определяется методом касательных в точке перегиба на температурной кривой относительного удлинения образца при расширении (ГОСТ 9.715).

В данной работе термомеханические исследования проводились на установке ТМА 202 С фирмы «Netzsch» (Германия). Измерения проводились в среде гелия со скоростью потока 70 мл/мин при скорости нагрева 5 К/мин, нагрузка на образец составляла 2 сН. Для исследований были использованы образцы размером 4×4×2 мм (ISO 11359-2-1999).

ТМА для углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН проводился в условиях расширения в направлении, поперечном армированию углеродными волокнами (по матрице) с целью снижения влияния теплового расширения волокон. Схема применяемого прибора ТМА представлена на Рисунке 2.1.

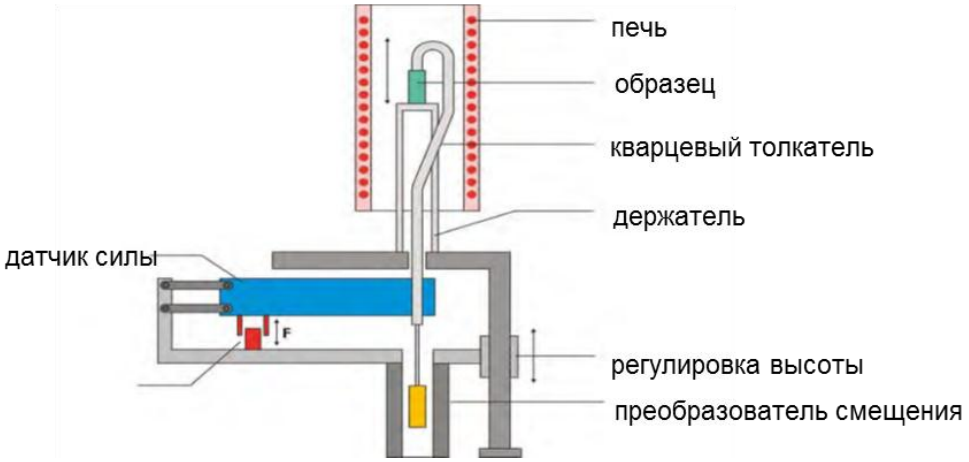


Рисунок 2.1 – Общая принципиальная схема прибора ТМА-анализа.

Термогравиметрический анализ

Метод термогравиметрического анализа (ТГА) основан на фиксации изменения массы образца под воздействием постоянной или изменяющейся во времени температуры.

Исследования термоокислительной стабильности образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков на его основе проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 в соответствии со стандартами ISO 11357, ISO 11358, DIN 51006. В приборе реализован совмещенный метод, который позволяет одновременно проводить ТГА и дифференциально-термический анализ (ДТА). Исследования проводили в диапазоне температур от 20 до 600 °С в воздушной среде при скорости нагрева 10 К/мин, скорость продувки составляла 70 мл/мин. Использовались образцы массой 0,02-0,04 г.

Принципиальная схема прибора ТГА приведена на Рисунках 2.2.

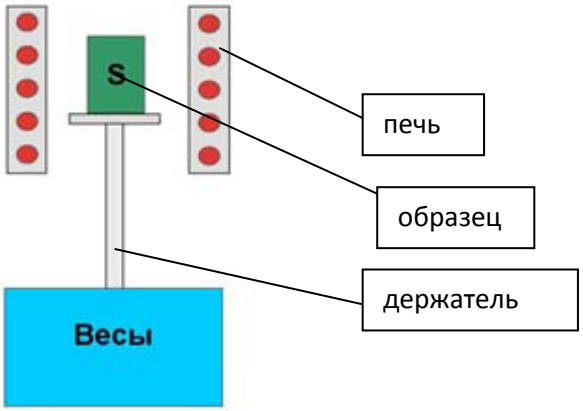


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема прибора для проведения ТГА .

2.2.6 Растровая электронная микроскопия

Методы оптической микроскопии позволяют определить геометрические характеристики пор и дефектов и их распределение в образце, характер распределения и объемную долю армирующего наполнителя в ПКМ, а также оценить межфазный слой волокно-матрица [83].

Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе PhenomG2 Pro при ускоряющем напряжении 5 кВ при увеличениях ×1500, ×5000, ×20000. При исследованиях были использованы шлифы образцов отвержденного ненаполненного связующего и углепластиков. Предварительное ионно-плазменное травление шлифов проводили в вакуумной установке FINECOATJFC-1100 по режиму, описанному в [84], в среде кислорода при напряжении 500 В и переменном токе 10 мА в течение 30 мин. На поверхность образцов после травления наносили токопроводящий слой платины толщиной 10 - 15 нм при использовании установки ионного напыления JFC-1600.

По результатам исследований были получены изображения микроструктуры полимерной матрицы в режиме обратно отраженных электронов при увеличении ×20000.

Количественный анализ полученных изображений и их математическую обработку проводили при помощи компьютерной программы ImageExpertPro 3x.

2.2.7 Метод инфракрасной спектроскопиии

Одним из наиболее распространенных методов анализа состава и структуры полимерных материалов является инфракрасная (ИК) спектроскопия, при которой исследуют спектры поглощения веществ в интервале 600-4000 см$^{-1}$ волновых чисел [85, 86].

Для материалов, не пропускающих ИК- лучи используют спектральный метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод основан на анализе спектрального состава луча, отраженного на границе раздела исследуемого материала и элемента НПВО, выполненного в виде призмы или трапеции и изготовленного из материалов с высоким показателем преломления (германий, кремний и др.) (Рисунок 2.3) [85].

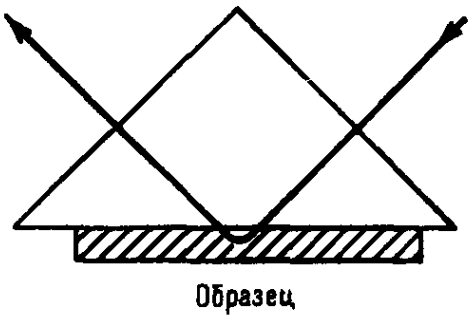


Рисунок 2.3 – Схематическое представление нарушенного полного внутреннего отражения[85].

Исследования химического взаимодействия сорбированной воды с фталонитрильной матрицей в процессе тепловлажностного воздействия проводились методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре «Tensor 27» фирмы BRUKER. Исследовались ненаполненной фталонитрильной матрицы размерами 5х5 мм, полностью покрывающие площадь элемента НПВО, представляющего собой кристалл ZnSe. Измерения проводились в диапазоне 600-4000 см$^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см$^{-1}$. Были получены и проанализированы спектры образцов в исходном состоянии и в состоянии равновесного влагопоглощения.

Глава 3 Исследование ненаполненной фталонитрильной матрицы на основе связующего ВСН-31

В ПКМ полимерная матрица играет определяющую роль с точки зрения обеспечения стойкости материала к воздействию факторов окружающей среды, в том числе таких, как повышенная температура и влажность [87, 88].

Комплекс требований, которые предъявляются к полимерной матрице на этапе эксплуатации ПКМ на её основе, включает высокие физико-механические характеристики, во многом определяющие свойства композита, тепло- и термостойкость, стабильность свойств во всех предполагаемых условиях эксплуатации.

Как было показано в главе 1, совместное воздействие повышенной температуры и влажности может вызывать необратимое изменение структуры, прочностных свойств и температурной области эксплуатации как полимерной матрицы, так и ПКМ в целом. Поэтому при разработке полимерной основы для связующих, при отработке рецептуры, режимов отверждения, при проведении испытаний, определяющих возможность использования ПКМ по назначению, целесообразно проведение исследований, направленных на оценку стабильности достигнутого уровня свойств при воздействии повышенной температуры и влажности.

3.1 Исследование влияния условий отверждения фталонитрильного связующего ВСН-31 на стойкость к воздействию повышенной влажности и температуры

Режим отверждения разработанного фталонитрильного связующего предусматривает проведение термообработки при температуре 350 °С.

Известно, что термообработка материалов на воздухе может приводить к частичному окислению и возникновению микродефектов на поверхности образца из-за взаимодействия с кислородом воздуха, что может повлиять как на стойкость к термоокислительной деструкции, так и на стойкость к

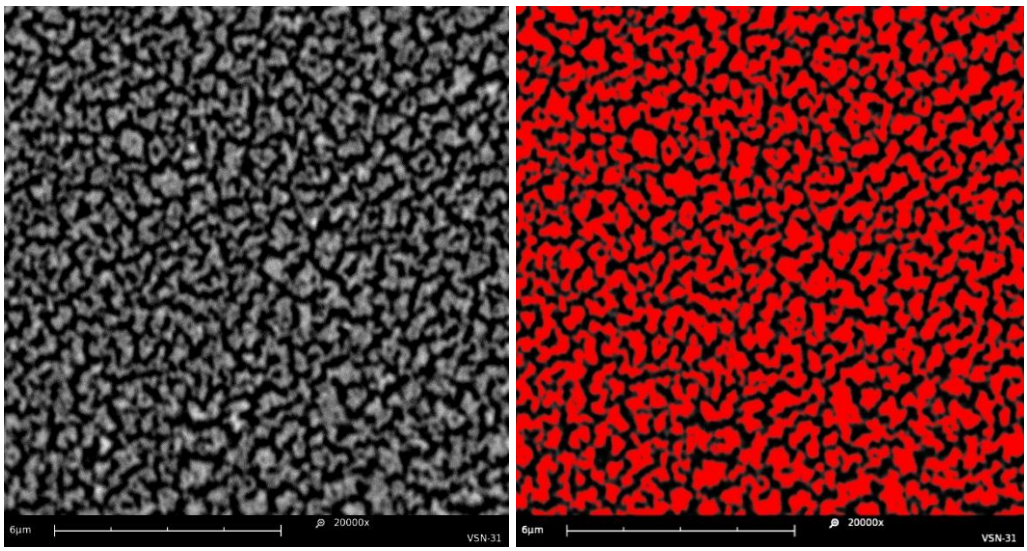
воздействию эксплуатационно-климатических факторов, в том числе к воздействию повышенной влажности и температуры окружающей среды.

С учетом вышеизложенного были проведены исследования, направленные на оценку влияния условий отверждения и термообработки на структуру и свойства отвержденного фталонитрильного связующего, а также на особенности его поведения при воздействии повышенной температуры и влаги. С этой целью термообработку образцов отвержденного связующего проводили в разных условиях: на воздухе и в среде инертного газа (азота).

Исследования методом растровой электронной микроскопии поверхности образцов с различной термообработкой позволили установить неоднородности структуры полимерной матрицы, которые на микрофотографиях выражалось наличием соответствующих участков с различной яркостью.

В работе [84] было показано, что при аналогичных исследованиях микроструктуры относительно светлые участки могут характеризовать структурные образования с большей плотностью пространственной сетки полимерной матрицы, а относительно темные участки соответствуют менее плотным структурным образованиям.

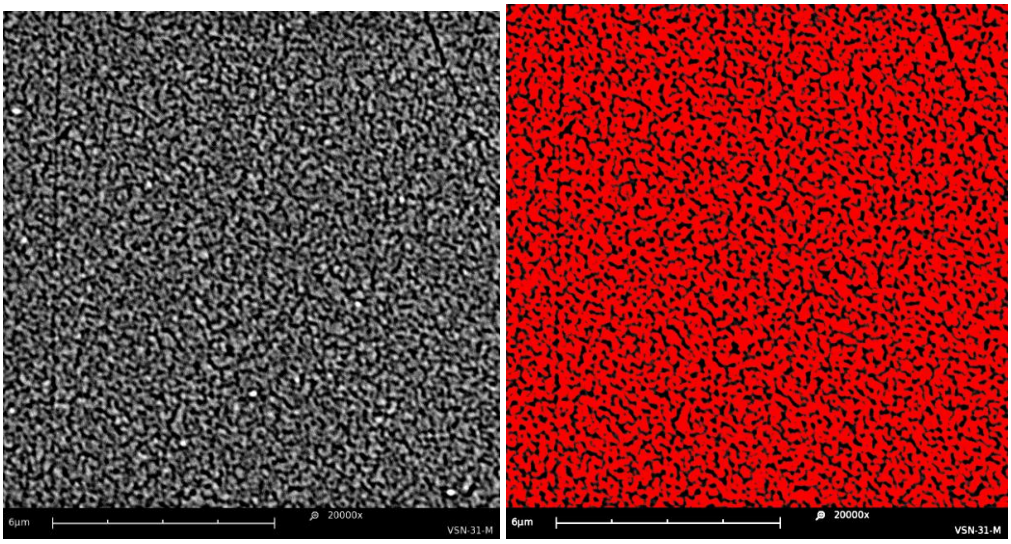
На Рисунке 3.1 представлена микрофотография поверхности образца фталонитрильной матрицы с термообработкой на воздухе, полученная на электронном микроскопе (увеличение x20000). Среднее значение объемной доли более плотных структурных образований (светлые участки) составило 50 % (50% - менее плотные структурных образования).



а) б)

Рисунок 3.1 – Морфология микроструктуры полимерной матрицы ВСН-31 после термообработки на воздухе (а) и компьютерная обработка микрофотографии (б) (увеличение х 20000).

На Рисунке 3.2 изображена микрофотография поверхности образца фталонитрильной матрицы, после термообработки в среде азота (увеличение х20000). Среднее значение объемной доли более плотных структурных образований в этом случае составило 62% (38% - менее плотные структурных образования).



а) б)

Рисунок 3.2 – Морфология микроструктуры полимерной матрицы ВСН-31 после термообработки в среде азота (а) и компьютерная обработка микрофотографии (б) (увеличение х20000).

Таким образом, в результате исследований методом растровой электронной микроскопии было установлено, что термообработка фталонитрильной матрицы в инертной среде приводит к увеличению объемной доли более плотных структурных образований на величину до 24%.

При воздействии повышенной температуры и влажности сорбция влаги в полимерах происходит преимущественно по менее плотным структурным образованиям, таким как, например, аморфная фаза в аморфно-кристаллических полимерах, и по межглобулярному пространству в термореактивных полимерах.

В связи с этим было сделано предположение, что в случае фталонитрильного матрицы сорбция влаги будет осуществляться именно по менее плотным образованиям в его структуре. Учитывая увеличение объемной доли более плотных структурных образований в результате термообработки в инертной среде, для таких образцов должно наблюдаться снижение значения равновесного влагопоглощения при тепловлажностных испытаниях.

Данное предположение было подтверждено результатами проведенных тепловлажностных испытаний образцов фталонитрильной матрицы с различными вариантами термообработки. Тепловлажностные испытания проводили при экспозиции образцов в стационарном режиме при температуре 60 °С и относительной влажности 85%. Кинетические кривые сорбции влаги образцами с различной термообработкой в условиях испытаний представлены на Рисунке 3.3.

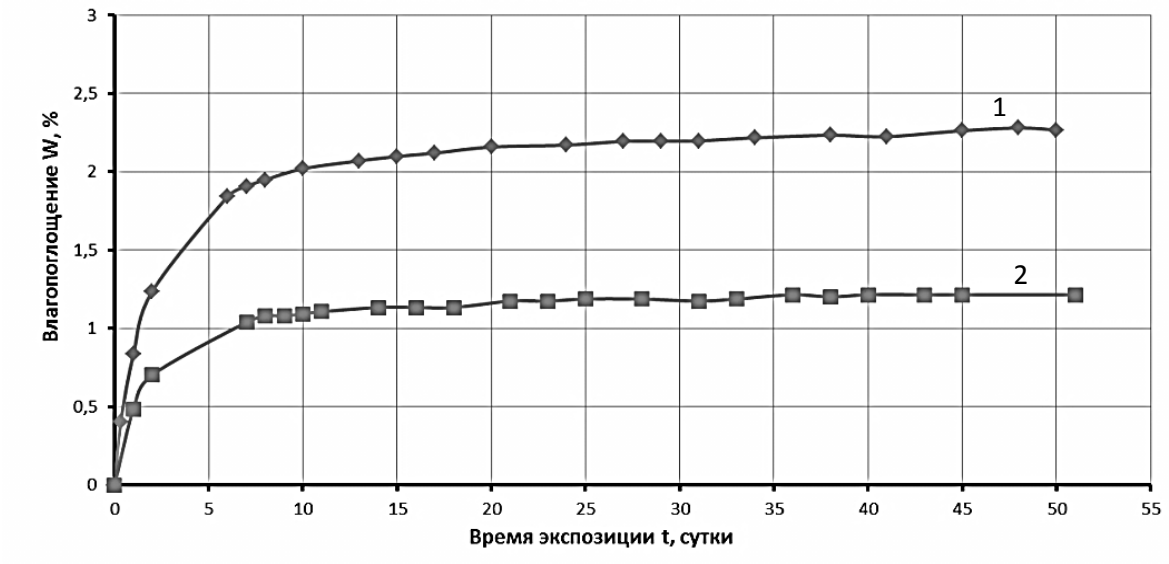


Рисунок 3.3 – Кинетическая кривая сорбции влаги образцами фталонитрильной матрицы, термообработанной на воздухе(1) и в среде азота(2).

Было установлено что, равновесное влагопоглощение фталонитрильной матрицы с термообработкой на воздухе для данных условий испытаний составляет 2,3%, с термообработкой в инертной среде – 1,2%. Достижение значения равновесного влагопоглощения наступает через 10-15 суток независимо от условий термообработки.

Таким образом, исследованиями влияния режимов отверждения и термообработки на величину влагопоглощения было показано, что термообработка образцов фталонитрильной матрицы в среде инертного газа (азота) приводит к снижению значений равновесного влагопоглощения приблизительно в 1,8-2 раза, что явилось основанием для внесения изменений в технологическую документацию на данное связующее и ПКМ на его основе.

Исследование механизма сорбции влаги в образцах фталонитрильной матрицы показало, что в условиях повышенной влажности поглощение влаги происходит в основном по менее плотным структурным образованиям (темные участки на фотографиях микроструктуры).

Все дальнейшие исследования были проведены на образцах материалов, прошедших термообработку в инертной среде.

3.2 Исследование процессов сорбции влаги фталонитрильной матрицей

Процессы сорбции влаги в полимерных материалах характеризуются двумя основными параметрами. Один из них обуславливает равновесие системы вода-полимер при сорбции влаги и связан с величиной равновесного влагопоглощения. Другой - со скоростью установления сорбционного равновесия и связан с коэффициентом диффузии воды в полимер [91].

Исследование процессов сорбции влаги фталонитрильной матрицей проводилось при тепловлажностном воздействии на образцах, прошедших термообработку в среде азота.

Исследовалось воздействие различных сочетаний температуры и относительной влажности с целью оценки вклада каждого фактора в общую картину процесса сорбции влаги и изменения ее параметров.

При исследованиях параметры тепловлажностного воздействия включали следующие значения:

- температура T = 60 °C, относительная влажность φ= 85%;
- температура T = 60 °C, относительной влажность φ= 98%;
- температура T = 20 °C, относительной влажность φ= 98%.

Продолжительность экспозиции образцов в условиях испытаний включала время, необходимое для достижения ими постоянной массовой доли влаги (равновесного влагопоглощения), определяемого путем периодического взвешивания. Равновесное влагопоглощение считалось достигнутым, если за последние 72 ч изменение массы образцов не превышало 5 % от полного изменения их массы за всю продолжительность испытаний [79].

Кривые сорбции для каждого тепловлажностного режима испытаний получали по результатам определения изменения массы (M_t/M_∞) гравиметрическим методом и расчета соответствующего влагопоглощения (W, %) за весь период испытаний, и который представляли в виде графиков зависимости W = f (T) (Рисунок 3.4) и $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$ (Рисунок 3.5), где M_t и M_∞ - равновесное значение массы образца.

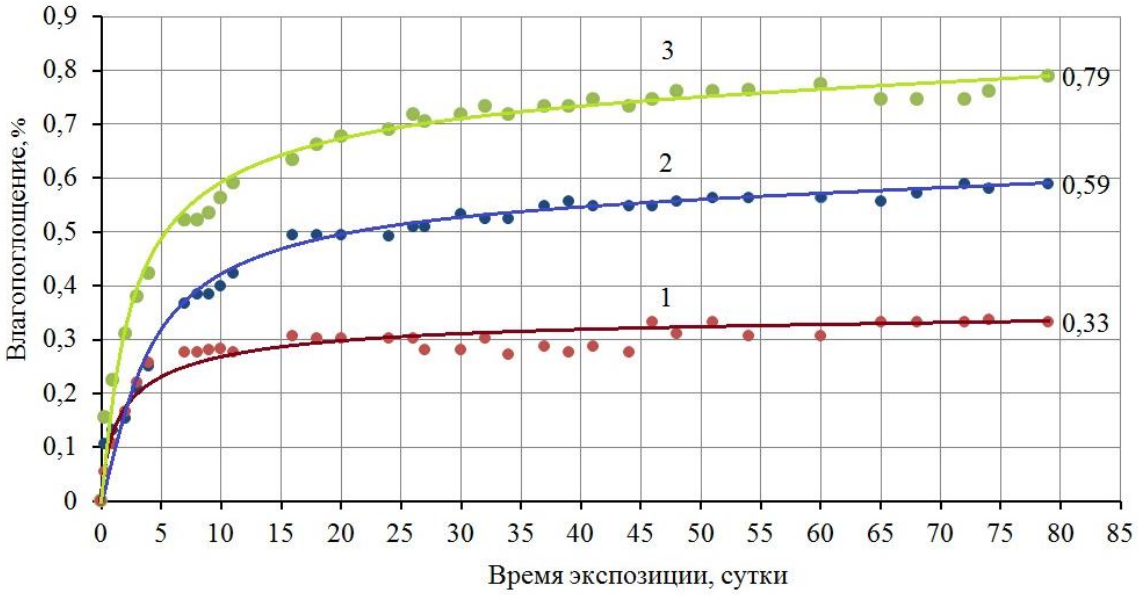


Рисунок 3.4 – Кинетика влагопоглощения образцами фталонитрильной матрицы. 1 – 20 °С, φ=98% (W=0,33%); 2 – 60 °С, φ=85% (W=0,59%); 3 – 60 °С, φ=98% (W=0,79%).

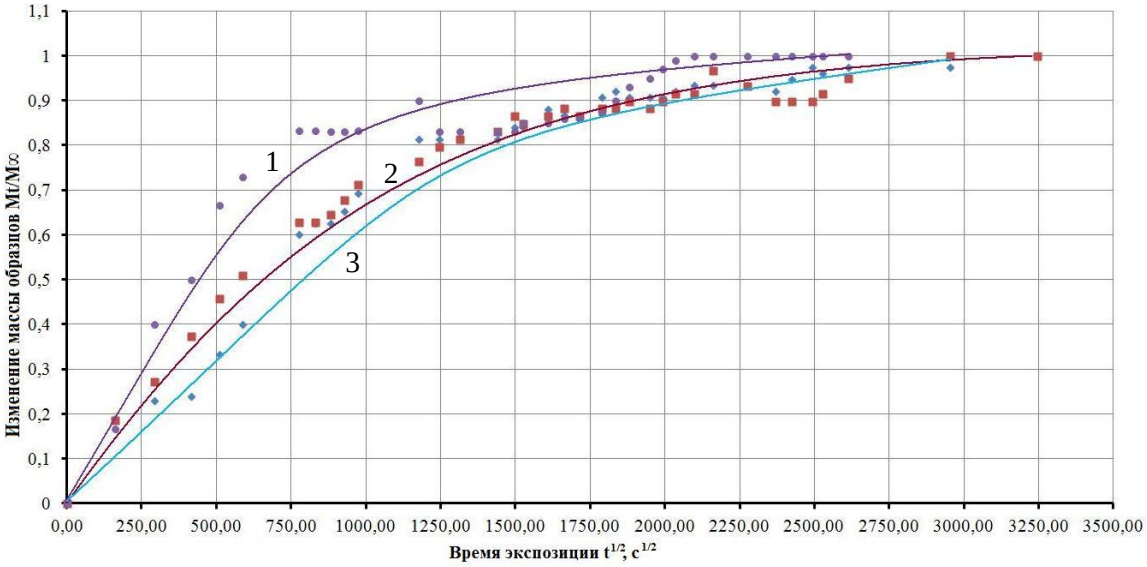


Рисунок 3.5 – Изменение массы образцов $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$ при экспозиции в условиях испытаний: 1 – 20 °С, φ=98%, 2 – 60 °С, φ=85%; 3 – 60 °С, φ=98%.

Анализ полученных зависимостей сорбции влаги показал, что значения равновесного влагопоглощения образцов фталонитрильной матрицы определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,33 до 0,79%.

Из полученных кинетических сорбционных кривых видно, что в течение первых 5-10 суток экспозиции изменение массы образов происходит с высокой скоростью и составляет около 85-90% от равновесного значения влагопоглощения независимо от режима увлажнения. Дальнейший ход кривых влагопоглощения характеризуется снижением скорости прироста массы, что характерно для медленных диффузионных процессов. Замедление сорбции влаги также может быть вызвано установлением равновесия скоростей процессов адсорбции и десорбции.

Расчет коэффициентов диффузии был проведен для начального участка сорбции при значениях M_t/M_∞ <0,6, который характеризуется наибольшей скоростью процесса для всех рассматриваемых тепловлажностных условий испытаний. Дальнейшее отклонение от начальной прямой говорит об аномалии кинетики сорбции и носит нефиковский характер [47].

Для расчетов была использовано уравнение 1.5 для случая псевдонормального характера кривой сорбции влаги ПКМ, вывод и применение, которого рассмотрены в [45].

Рассчитанные коэффициенты диффузии для исследуемых условий сорбции влаги представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения коэффициента диффузии воды при различных тепловлажностных режимах испытаний.

Режим испытаний	***Влагопоглощение W,%***	***$\tau_{1/2}$, сек/сутки***	***D, см^2/с***
T=20 °C φ=98%	0,33	172225/2	0,9e-8
T=60 °C φ=85%	0,59	432000/5	1,0e-8
T=60 °C φ=98%	0,79	345600/4	1,3e-8

Показано, что для всех рассматриваемых тепловлажностных условий коэффициенты диффузии имеют значения одного порядка 10^{-8} см^2/с, что соответствует диффузионному характеру влагопереноса, а также косвенно свидетельствует об отсутствии макродефектов (пор, трещин и пр.) в образцах отвержденной фталонитрильной матрицы.

3.3 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение отвержденной фталонитрильной матрицы

Для исследования релаксационных переходов в полимерных материалах могут использоваться методы, основанные на изменении теплофизических свойств, в том числе линейных размеров и удельного объема при изменении температуры. Данный подход реализуется при термомеханическом анализе (ТМА) методом расширения. Изменения на кривых ТМА при нагреве с постоянной скоростью обусловливаются тепловым расширением полимера (увеличением главным образом свободного объема) и изменениями плотности, происходящими благодаря внутренним факторам - фазово-агрегатным (релаксационным) переходам, релаксации замороженных внутренних напряжений, либо в результате химических превращений (проявления термореактивности) [92].

Оценка влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение фталонитрильной матрицы проводилась на основе экспериментальных данных, полученных методом ТМА (ISO 11358-2-1999), проведенного для образцов в исходном состоянии и после достижения ими равновесного влагопоглощения в оговоренных условиях испытаний.

Обобщенные кривые изменения относительного удлинения (dL/L) при нагреве с постоянной скоростью 5 °С/мин образцов фталонитрильной матрицы в исходном состоянии и после увлажнения до равновесного влагопоглощения представлены на Рисунке 3.6.

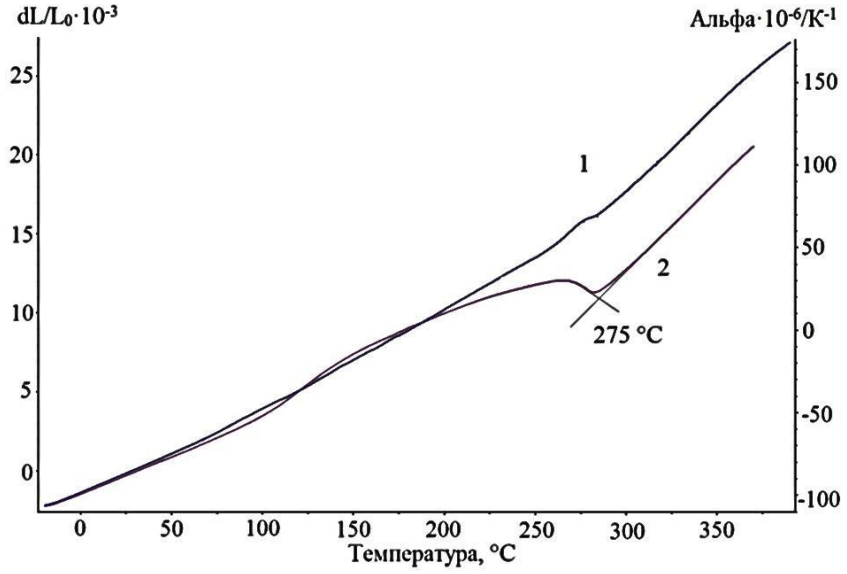


Рисунок 3.6 – Кривые ТМА образцов фталонитрильной матрицы в исходном состоянии (1) и после воздействия повышенной температуры и влажности (2).

Анализ полученных кривых ТМА для образцов в исходном состоянии показывает, что кривая относительного удлинения (кривая 1 на Рисунке 3.6) имеет монотонный характер без перегибов, характеризующих отсутствие релаксационных переходов. На кривой относительного удлинения образцов после увлажнения до состояния равновесного влагопоглощения (кривая 2 на Рисунке 3.6) появляется выраженный перегиб в диапазоне температур от 275 °C до 300 °C. Дальнейший ход кривой при температурах выше 300 °C параллелен кривой, полученной для исходных образцов. Таким образом, можно предположить идентичность процесса теплового расширения образцов в исходном состоянии и после увлажнения, за исключением диапазона температур 275-300 °C.

Исследование увлажненных образцов методами совмещенного анализа ТГА и ДСК (Рисунок 3.7) в диапазоне температур от 20 °C до 600 °C не выявило тепловых эффектов на кривой ДСК в диапазоне температур от 250 °C до 350 °C, при котором отмечался минимум на кривой относительного удлинения при проведении ТМА. Это может свидетельствовать об отсутствии процессов, связанных с поглощением или выделением тепла

(фазовые переходы, химические превращения и т.д.), либо в этом диапазоне имеют место процессы с крайне малым изменением количества энергии. Снижение температуры начала термоокислительной деструкции составляет 4% от исходного значения.

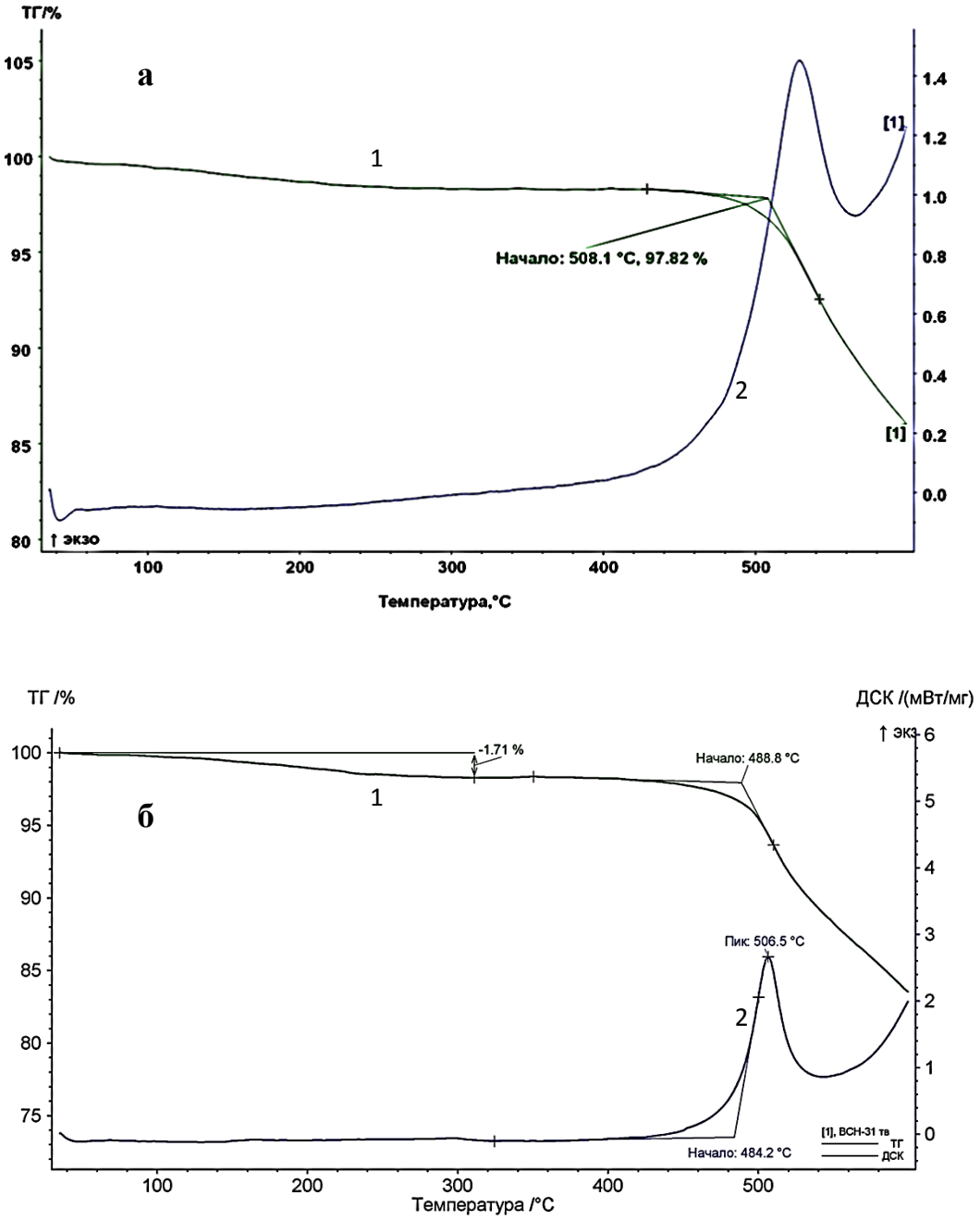


Рисунок 3.7 – Кривые термического анализа совмещенным методом ТГА(1)+ДСК(2) фталонитрильной матрицы (а - в исходном состоянии, б – после увлажнения до состояния равновесного влагопоглощения).

Отсутствие химического взаимодействия фталонитрильной матрицы с сорбированной водой подтверждается также результатами исследований, проведенных методом ИК-спектроскопии.

На Рисунке 3.8 представлены ИК-спектры образцов фталонитрильной матрицы в исходном состоянии и в состоянии равновесного влагопоглощения. Полоса поглощения сорбированной воды (ОН группы различной природы) имеет волновое число в диапазоне 3200-3600 см$^{-1}$ [93].

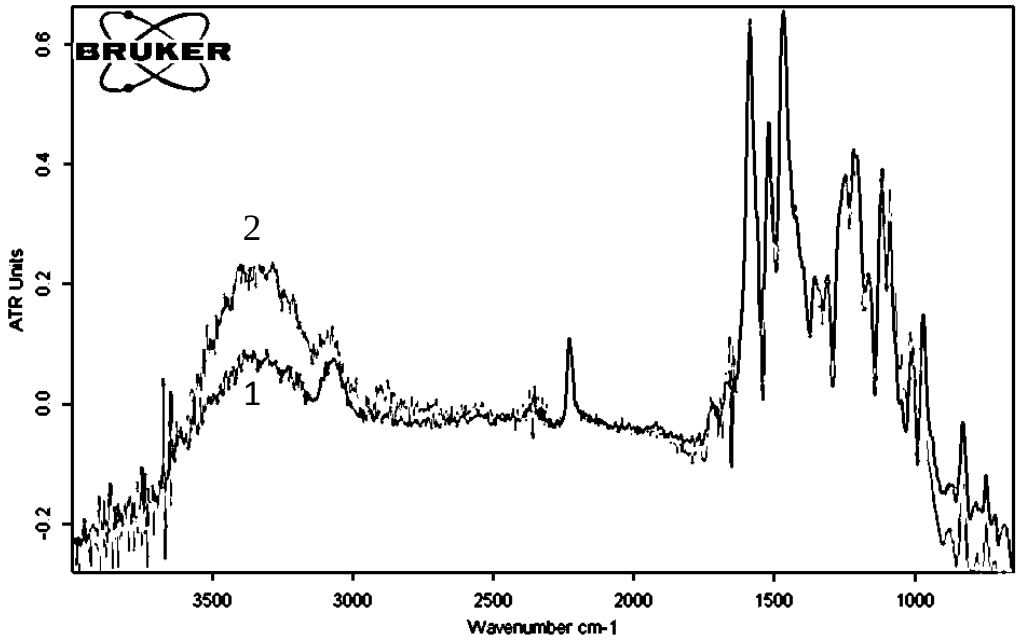


Рисунок 3.8 – ИК-спектры образцов фталонитрильной матрицы в исходном состоянии (1) и в состоянии равновесного влагопоглощения (2).

При анализе ИК-спектров образцов показано, что сорбция воды в процессе экспозиции в тепловлажностных условиях приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения воды (ОН-групп) без образования дополнительных пиков (групп) или изменения интенсивности поглощения других групп (CN, CO и т.д.), что может свидетельствовать об отсутствии химического взаимодействия с водой и образования новых групп.

Таким образом, минимум на кривой относительного удлинения при нагреве и на кривой ТКЛР может быть связан с прохождением

релаксационных процессов, которые вызваны частичной пластификацией структуры матрицы и релаксацией диффузионных напряжений, вследствие возникновения градиента концентрации влаги в процессе сорбции воды при тепловлажностных испытаниях. Изменение характера кривой также может быть связано с наличием дополнительных (вторичных) релаксационных переходов в полимерной матрице (β, γ, δ), обусловленных замораживанием мелкомасштабных форм внутримолекулярного теплового движения.

С целью установления обратимости выявленных изменений в релаксационном поведении увлажненных образцов была проведена их сушка при температуре 60 °С до постоянства массы с последующим проведением ТМА. Кривая относительного удлинения при нагреве высушенных образцов представлена на Рисунке 3.9.

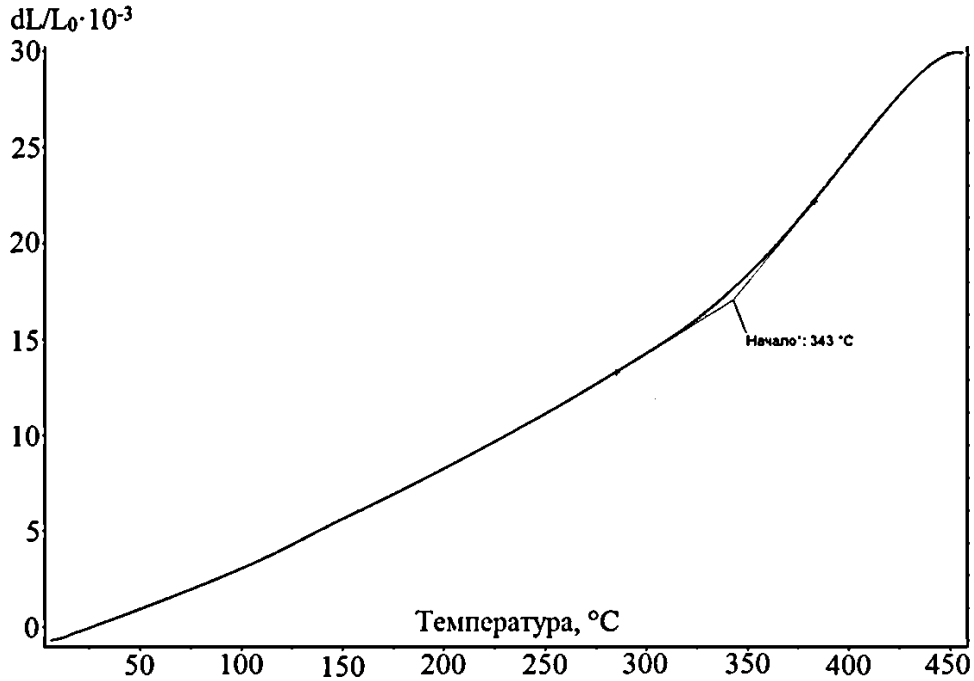


Рисунок 3.9 – Кривая относительного удлинения при нагреве образцов фталонитрильной матрицы после их увлажнения до равновесного влагопоглощения и сушки до постоянства массы.

Показано, что на кривой относительного удлинения при нагреве для высушенных образцов, наблюдается незначительный перегиб при температуре 340 °С, как и для образцов в исходном состоянии. На основании

этого, можно сделать вывод о том, что сорбированная влага и вызванные ею изменения в релаксационном поведении фталонитрильной матрицы в состоянии равновесного влагопоглощения имеют обратимый характер.

3.4 Обсуждение результатов исследования

В рамках исследования тепловлажностного воздействия были проведены сравнительные испытания и определены параметры сорбции полимерных матриц различной химической природы: эпоксидного, бисмалеинимидного и циануратного типов [94]. Полученные значения равновесного влагопоглощения представлены в Таблице 3.2. В таблице также приведены литературные данные по изменению температуры стеклования указанных связующих после тепловлажностного воздействия [1].

Таблица 3.2 Параметры сорбции и свойства полимерных матриц различной химической природы после воздействия повышенной температуры 60 ºС и влажности 85%.

Отвержденное связующее	***Равновесное влагопоглощение, %***	***Время достижения равновесного влагопоглощения, сутки***
эпоксидное		
ВСЭ-1212	2,9-3,2	60-90
ВСЭ-17	3,2	90
ВСЭ-22	1,7	60
изоциануратное		
ВСИ-23	2,3-2,8	15
имидное		
БМИ-связующие***	3,3-4,4	-
PMR-15***	1,6	-
фталонитрильное		
ВСН-31	0,6-0,8	15

*** Водопоглощение для сравнения (условия: 70 °С, в воде, 14суток) [1].

Полимерные матрицы различной природы, представленные в Таблице 3.2 имеют значения влагопоглощения в диапазоне от 1,6 до 4,4%. Такие величины влагопоглощения могут приводить не только к снижению физико-механических свойств ПКМ на их основе, но и вызывать снижение

температуры стеклования, влияющее на значение рабочих температур материала, а также на стабильность геометрических размеров изделий и узлов из них.

Поглощенная влага в образцах отвержденных связующих различной природы приводит к изменению их температуры стеклования на величину от 14-40 °С для эпоксидных, до 150 °С для полиимидных. Следствием проявления пластифицирующего действия сорбированной воды, является снижение рабочей температуры ПКМ на основе указанных связующих, в том числе для связующих с температурой стеклования в исходном (сухом) состоянии выше 250 °С.

Таким образом, исследование влияния тепловлажностного воздействия на свойства полимерных матриц является важной задачей для оценки стабильности свойств материалов на их основе, особенно для конструкционных материалов, предназначенных для использования в ответственных конструкциях с высокими рабочими температурами.

В результате исследований было установлено, что равновесное влагопоглощение фталонитрильной матрицы после воздействия различных тепловлажностных условий составляет от 0,33 до 0,80%, что в 2-5 раз меньше по сравнению с другими полимерными связующими (1,6-4,4%), в том числе с температурами стеклования выше 200 °С.

По результатам тепловлажностных исследований был экспериментально получен ряд кинетических сорбционных кривых для образцов фталонитрильной матрицы и рассчитаны значения коэффициентов диффузии на начальном этапе сорбции. Полученные величины коэффициентов диффузии имеют значения порядка 10^{-8}см^2/с, что позволяет предположить диффузионный характер влагопереноса, а также косвенно свидетельствовать об отсутствии существенных макродефектов в образцах фталонитрильной матрицы после отверждения и поглощения влаги (пор, трещин и пр.) Отсутствие макродефектов было подтверждено в дальнейшем

при исследовании структуры данных образцов методом растровой микроскопии.

Исследования структуры образцов фталонитрильной матрицы как в исходном (сухом) так и в увлажненном состоянии, проведенные методом растровой микроскопии показали микроструктурную неоднородность фталонитрильной матрицы, выражающуюся в наличии структурных образований с различной плотностью. При этом согласно [14,53] менее плотные участки отвержденного фталонитрильного связующего могут состоять из аморфного линейного полиимина, остатков мономера (олигомера) с нитрильными группами, а также аминного отвердителя, не вступивших в реакцию.

Исследованиями влияния режимов отверждения и термообработки на величину влагопоглощения было показано, что термообработка образцов фталонитрильной матрицы в среде инертного газа (азота) приводит к увеличению объемной доли более плотных структур и способствует снижению значений равновесного влагопоглощения для всех рассмотренных режимов увлажнения, что явилось основанием для внесения изменений в технологическую документацию на данное связующее и ПКМ на его основе.

Кроме того, термообработка на воздухе в присутствии кислорода воздуха способствует образованию активных центров сорбции на образцах связующего, что в свою очередь также может приводить к увеличению влагопоглощения.

Исследованиями образцов фталонитрильной матрицы методом термического анализа (ТМА) была показана возможность изменения релаксационного поведения связующего в увлажненном состоянии (равновесного влагопоглощения), которая проявилась в возникновении дополнительного перегиба на кривых относительного удлинения образца при нагреве.

Данное изменение на кривой относительного удлинения может быть связано с явлениями пластификации, выражающимися в ослаблении

межмолекулярного взаимодействия в межузловых участках макромолекулы (водородные связи) и в образовании менее плотных участков матрицы под действием сорбированной воды. Кроме того, указанный перегиб на кривой относительного удлинения может быть обусловлен перестройкой участков (сегментов) линейного полиимина в более энергетически выгодное положение, а также связан с возникновением дополнительных (вторичных) релаксационных переходов (β, γ, δ), обусловленных размораживанием мелкомасштабных форм внутримолекулярного теплового движения в стеклообразном состоянии, и, как следствие, релаксацией внутренних напряжений (технологических, диффузионных).

Экспериментально было показано, что влияние сорбированной воды на релаксационное поведение образцов фталонитрильной матрицы имеет обратимый характер, что было подтверждено методом термического анализа (ТМА) образцов после десорбции влаги. Характер кривых относительного удлинения и температуры релаксационных переходов возвращаются к первоначальному виду и значениям.

По результатам исследований методами термического анализа (совмещенного ТГА и ДСК) была показана высокая стойкость и стабильность фталонитрильной матрицы к термоокислительной деструкции. Температура начала термоокислительной деструкции практически не изменяется после воздействия повышенной влажности и составляет соответственно 508 °С в исходном состоянии и 490 °С после увлажнения до равновесного влагопоглощения.

Положительные результаты комплекса проведенных исследований и испытаний позволяют обоснованно рекомендовать фталонитрильное связующее марки ВНС-31 для разработки термостойких ПКМ (свыше 200 °С), предназначенных для эксплуатации в условиях с повышенной влажностью.

Выводы по главе 3

- Экспериментально показано, что значения равновесного влагопоглощения образцов фталонитрильной матрицы определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,33 до 0,80%, что значительно меньше по сравнению с отвержденными связующими другой природы.
- Коэффициенты диффузии воды, рассчитанные по результатам обработки сорбционных кривых в различных тепловлажностных условиях, имеют порядок 10^{-8} $см^2/с$, что позволяет предположить диффузионный характер влагопереноса в образцах фталонитрильной матрицы.
- Исследованиями результатов воздействия повышенной температуры и влажности на образцы отвержденного фталонитрильного связующего показано, что сорбция влаги приводит к пластификации линейных межузловых участков макромолекулы, состоящих из линейного полиимина, Данный эффект пластификации является обратимым, о чем свидетельствуют данные ТМА высушенных образцов отвержденного связующего.
- Исследование механизма сорбции влаги в образцах отвержденного фталонитрильного связующего показало, что в условиях повышенной влажности поглощение влаги происходит в основном по менее плотным структурным образованиям (темные участки на фотографиях микроструктуры).
- Исследованиями влияния режимов отверждения и термообработки на величину влагопоглощения было показано, что термообработка образцов отвержденного фталонитрильного связующего в среде инертного газа (азота) приводит к снижению значений равновесного влагопоглощения для всех рассмотренных режимов увлажнения, что явилось основанием для внесения изменений в технологическую документацию на данное связующее и ПКМ на его основе.
- Экспериментально показано, что после тепловлажностного воздействия температура начала термоокислительной деструкции отвержденного фталонитрильного связующего ВСН-31 снижается

незначительно (всего на 4%), что позволяет обоснованно рекомендовать данное связующее для разработки термостойких ПКМ (свыше 200 °С), предназначенных для эксплуатации в условиях с повышенной влажностью.

Глава 4 Исследование стойкости углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе фталонитрильного связующего к воздействию повышенной температуры и влажности

В главе 3 были представлены результаты исследований, направленные на установление влияния тепловлажностного воздействия на микроструктуру и релаксационное поведение фталонитрильной матрицы. Было показано, что в результате сорбции влаги происходит частичная пластификация полимерной матрицы и релаксация напряжений. Изменения в релаксационном поведении матрицы в состоянии равновесного влагопоглощения имеют обратимый характер.

В данной главе рассмотрено влияние повышенной температуры и влажности окружающей среды на структуру и свойства системы полимерная матрица/наполнитель, которую представляет собой ПКМ, в частности на основе углеродного наполнителя в виде жгута и равнопрочной ткани.

4.1 Методический подход к оценке стабильности свойств ПКМ с учетом тепловлажностного воздействия

Традиционный подход в области исследования стойкости ПКМ к воздействию факторов окружающей среды включает проведение экспозиции образцов материала (изделий, узлов) в условиях, имитирующих воздействие одного или нескольких факторов, с последующей оценкой решающих служебных свойств, в первую очередь определением стабильности прочностных характеристик и работоспособности изделия. Методически такой подход является фрагментированным и зачастую не взаимосвязанным по видам и условиям испытаний, не учитывает изменение структурно-чувствительных характеристик материала в процессе старения, таких как температура и область релаксационных переходов, температура начала термоокислительной деструкции, а также изменение температурной зависимости прочности в результате воздействия внешних факторов условий эксплуатации.

Некоторые положения комплексного подхода к проведению тепловлажностных испытаний ПКМ были рассмотрены в литературном обзоре и описаны в работах [16, 28]. Анализ обобщенных результатов лабораторных исследований и испытаний ПКМ на воздействие эксплуатационно-климатических факторов показал целесообразность проведения тепловлажностных испытаний с определением температурных зависимостей деформационно-прочностных характеристик в исходном состоянии и в состоянии предельного влагопоглощения образцов материала, что дает предпосылки к прогнозированию изменения уровней свойств материала.

В предложенном подходе кривая температурной зависимости изменения прочностных свойств материала в состоянии предельного влагопоглощения рассматривается как нижняя (предельная) граница изменения прочностных свойств за все время эксплуатации в заданном интервале температур эксплуатации.

Нижняя температурная граница области стеклования полимерной матрицы в состоянии предельного влагопоглощения рассматривается как верхний предел температурной области эксплуатации материала и изделия из него.

Предложенный методический подход к проведению тепловлажностных испытаний ПКМ предполагает проведение комплекса исследований образцов ПКМ, а также ненаполненного отвержденного полимерного связующего, выбранного в качестве матрицы ПКМ. Это позволяет уже на ранних этапах разработки материала обосновать выбор наиболее подходящего типа связующего и армирующего наполнителя, отработать оптимальную рецептуру и технологию изготовления ПКМ, сделать предположения о сохраняемости свойств будущего ПКМ в заданных условиях с учетом воздействия факторов окружающей среды.

В процессе тепловлажностных испытаний строится зависимость влагопоглощения (W_t, %) от времени экспозиции (t, сут), определяются

величины предельного влагопоглощения и коэффициентов диффузии влаги. При необходимости может быть получена зависимость показателя прочности от количества поглощенной влаги.

Величина остаточной прочности материала во «влажном» состоянии по данным температурной зависимости прочности должна удовлетворять техническим требованиям, предъявляемым к материалу, или требованиям прочностного расчета детали из ПКМ.

Исследование стойкости материла в условиях повышенной влажности проводят как в изотермических условиях при T-const и нескольких значениях относительной влажности, так и при постоянной влажности и различных значениях температуры в зависимости от цели исследования - сравнительные испытания, определение сроков службы, прогнозирование поведения материала.

Проведение сушки (десорбции) образцов материала после достижения ими предельного влагопоглощения позволяет оценить обратимость эффектов увлажнения методами структурных исследований и прочностными испытаниями, а также получить более корректные значения коэффициента диффузии влаги в материале при повторном увлажнении [18].

4.2 Исследование процессов сорбции влаги в углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН

Исследование процессов сорбции влаги при тепловлажностном воздействии проводилось на образцах углепластиков на основе фталонитрильного связующего ВСН-31, армированного равнопрочной углеродной тканью (ВКУ-38ТР) и углеродным жгутом (ВКУ-38ЖН), прошедших термообработку в инертной среде азота.

Исследовалось воздействие тепловлажностных условий, включающих различные сочетания температуры и относительной влажности окружающей среды с целью оценки вклада каждого фактора в общую картину процесса сорбции влаги в углепластиках и установления характеристик материала

наиболее чувствительных к воздействию влаги, а также с целью получения сравнительных результатов, позволяющих судить об идентичном характере или различиях в механизмах сорбции влаги в исследуемом связующем и в ПКМ на его основе.

При исследованиях параметры тепловлажностного воздействия включали следующие значения:

- температура T = 60 °C, относительная влажность φ= 98%;
- температура T = 60 °C, относительная влажность φ= 85%;
- температура T = 40 °C, относительная влажность φ= 98%.
- температура T = 20 °C, относительная влажность φ= 98%;
- температура T = 20 °C с погружением в воду.

Продолжительность экспозиции образцов углепластиков в условиях испытаний определялась также, как и при исследованиях ненаполненного отвержденного связующего, и включала время, необходимое для достижения образцами постоянной массовой доли влаги (равновесного влагопоглощения), определяемого путем периодического взвешивания (раздел 3.2).

Кривые сорбции влаги в углепластиках строили для каждого тепловлажностного режима испытаний аналогично исследованиям сорбции в отвержденном связующем.

Результаты определения изменения массы (M_t/M_∞) и расчета соответствующего влагопоглощения (W, %) за весь период испытаний представляли в виде графиков зависимости W=f(t) и $M_t/M_\infty=f(t^{1/2})$, где M_t и M_∞ - масса образца в момент времени t и равновесное значение массы образца. Кинетика влагопоглощения представлена на Рисунках 4.1 и 4.2 для углепластика ВКУ-38ТР и на Рисунках 4.3 и 4.4 для углепластика ВКУ-38ЖН.

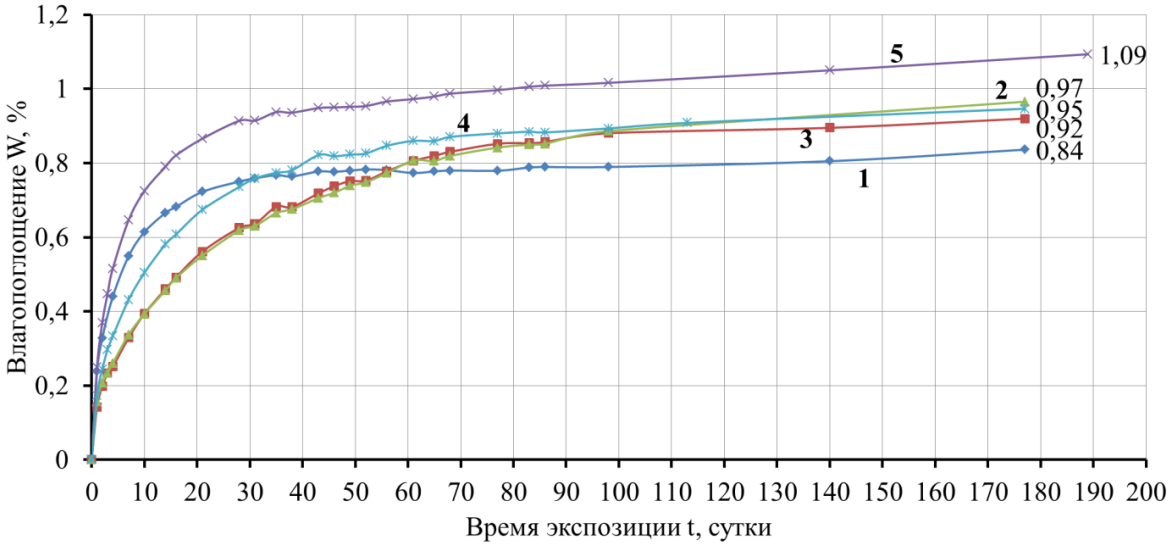


Рисунок 4.1 – Кинетика влагопоглощения углепластика ВКУ-38ТР

1 – 60 °С, φ=85%; 2 – 20 °С, вода; 3 – 20 °С, φ=98%;

4 – 40 °С, φ=98%; 5 – 60 °С, φ=98%.

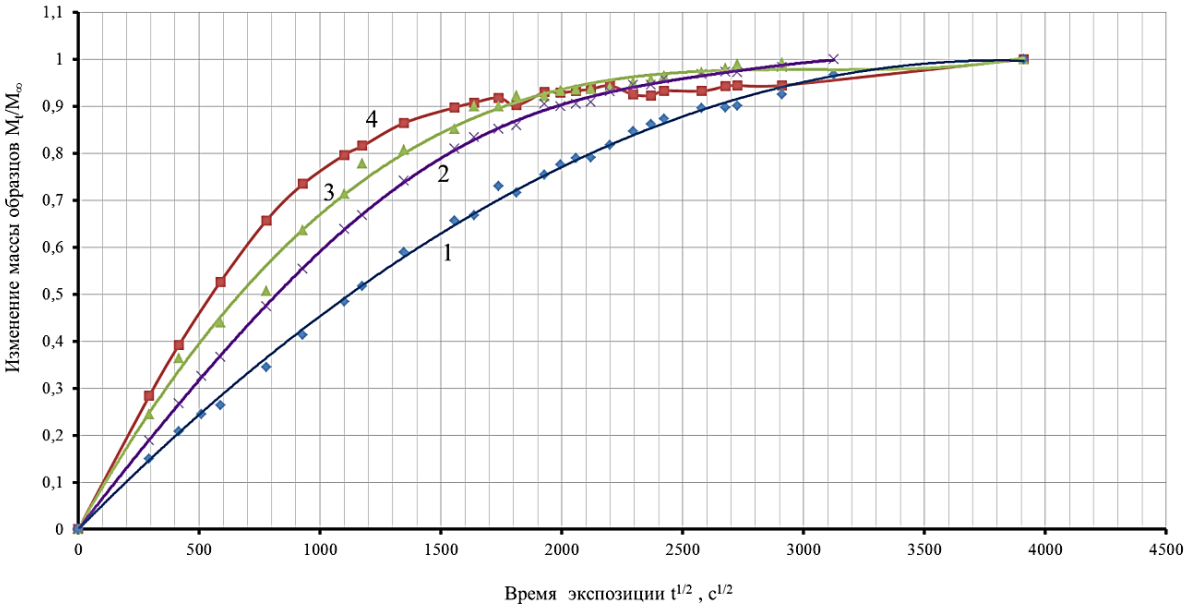


Рисунок 4.2 – Изменение массы образцов $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$

при экспозиции в условиях испытаний: 1 – 20 °С, φ=98% ; 2 – 40 °С, φ=98%;

3 – 60 °С, φ=98%; 4 – 60 °С, φ=85%.

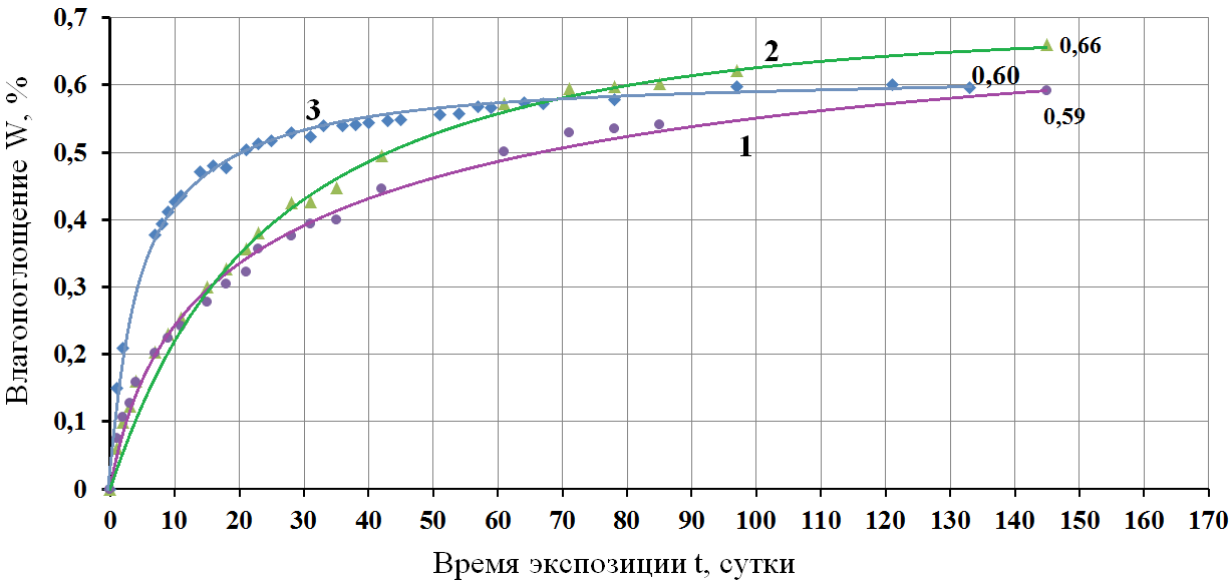


Рисунок 4.3 – Кинетика влагопоглощения углепластика ВКУ-38ЖН

1 – 20 °С, вода; 2 – 20 °С, φ=98%; 3 – 60 °С, φ=85%.

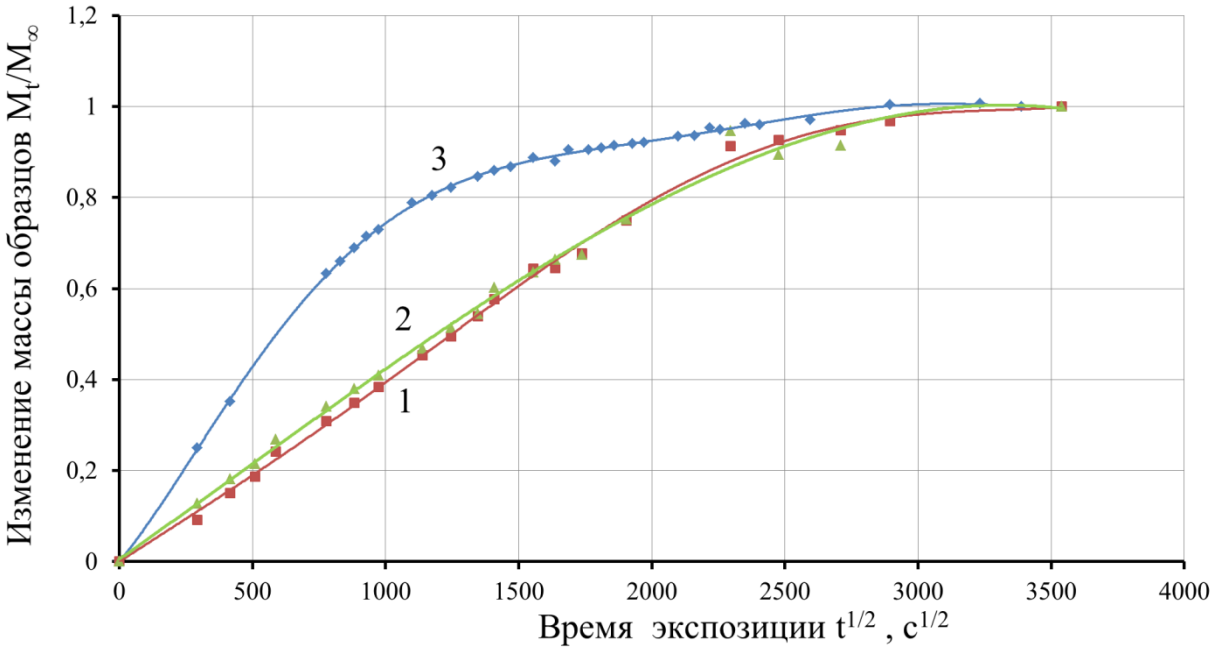


Рисунок 4.4 – Изменение массы образцов $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$

при экспозиции в условиях испытаний:

1 – 20 °С, φ=98% ; 2 – 20 °С, вода; 3 – 60 °С, φ=85%.

Значения равновесного влагопоглощения углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН при различных условиях тепловлажностного воздействия представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения равновесного влагопоглощения (W, %) углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН в различных условиях тепловлажностного воздействия.

	T=60 °C, φ=85%	***T=60 °C, φ=98%***	***T=40 °C, φ=98%***	***T=20 °C, φ=98%***	***T=20 °C, вода***
ВКУ-38ТР	0,84	1,09	0,95	0,92	0,97
ВКУ-38ЖН	0,59	-	-	0,66	0,60

Анализ полученных зависимостей сорбции влаги образцами углепластиков показал, что значения их равновесного влагопоглощения определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,86 до 1,10% для ВКУ-38ТР и от 0,59 до 0,66 % для ВКУ-38ЖН. Таким образом, показано, что тип наполнителя в углепластике влияет на величину равновесного влагопоглощения, которое на 20-40% выше при армировании равнопрочной тканью по сравнению со жгутом.

Учитывая тот факт, что влагопоглощение ненаполненного отвержденного связующего в аналогичных условиях составляет величину 0,33-0,80% можно предположить, что в процессе сорбции активно участвует граница раздела волокно-матрица. А различия в значениях влагопоглощения между исследуемыми углепластиками заключается в том, что в углепластике на равнопрочной ткани имеются неоднородности внутренней структуры, обусловленные спецификой плетения углеродной ткани, и которые в совокупности определяют более высокие значения влагопоглощения по сравнению с наполнением жгутом.

Расчет коэффициентов диффузии в углепластиках, также как и для связующего, проводился для начального участка кривой сорбции $W_t = f(t)$ при значениях M_t/M_∞ <0,6 (Рисунки 4.1-4.4), которому соответствует наибольшая скорость процесса влагопоглощения для всех рассматриваемых условий тепловлажностных воздействий.

Для расчетов, так же как и в главе 3, было использовано уравнение 1.5 для случая псевдонормального характера кривой сорбции влаги, вывод и применение которого были рассмотрены в [34].

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН при различных условиях тепловлажностного воздействия представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Значения коэффициентов диффузии (D) углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН в различных условиях тепловлажностного воздействия

Режим испытаний	***Углепластик ВКУ-38ТР***			***Углепластик ВКУ-38ЖН***		
	h, см	***$t_{1/2}$, с***	***D, см^2/с***	***h, см***	***$t_{1/2}$, с***	***D, см^2/с***
T=60 °C, φ=85%	0,2	604800	$3{,}2\cdot10^{-9}$	0,2	432000	4,6e-9
T=60 °C, φ=98%	0,2	432000	$4{,}5\cdot10^{-9}$	-	-	-
T=40 °C, φ=98%	0,2	777600	$2{,}5\cdot10^{-9}$	-	-	-
T=20 °C, φ=98%	0,2	1382400	$1{,}4\cdot10^{-9}$	0,2	1296000	1,5e-9
T=20 °C, вода	0,2	1382400	$1{,}4\cdot10^{-9}$	0,2	1555200	1,3e-9

Таким образом, показано, что коэффициенты диффузии влаги в исследуемых углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН имеют значения $(1{,}3\text{-}4{,}6)\cdot10^{-9}$см^2/с во всех условиях тепловлажностного воздействия, что соответствует диффузионному характеру влагопереноса.

4.3 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН

Исследования релаксационного поведения материалов на этапе их разработки особенно важны, т.к. именно с ним связано изменение таких макросвойств ПКМ, как прочность и деформационная устойчивость в условиях эксплуатации.

Оценка влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение исследуемых углепластиков, изменение их структуры и свойств проводилась аналогично исследованиям ненаполненного отвержденного

фталонитрильного связующего с использованием методов термомеханического анализа (ТМА). Объектами исследований служили образцы углепластиков в исходном состоянии и после достижения ими равновесного влагопоглощения в условиях тепловлажностного воздействия.

На Рисунке 4.5 представлены полученные в результате ТМА-анализа кривые изменения относительного удлинения (dL/L) при нагреве образцов углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН в исходном состоянии.

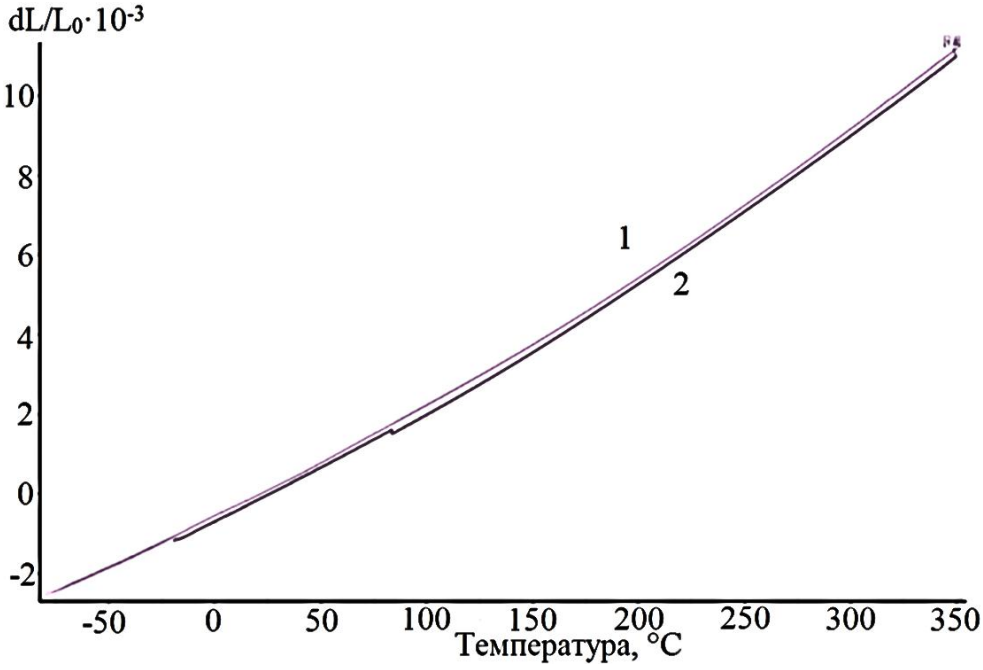


Рисунок 4.5 – Кривые ТМА образцов углепластиков ВКУ-38ТР (1) и ВКУ-38ЖН (2) в исходном состоянии.

Показано, что кривые относительного удлинения в трансверсальном направлении образцов углепластиков в исходном состоянии в интервале температур от 20 до 350°С идентичны, что предполагает идентичность состояния отвержденной матрицы в обоих углепластиках. Кривые имеют монотонный характер без выраженных перегибов и экстремумов, что свидетельствует об отсутствии изменений в характере теплового расширения полимерной матрицы в процессе нагрева и, следовательно, об отсутствии релаксационных переходов в данном температурном интервале.

На Рисунке 4.6 приведен обобщенный вид кривых изменения относительного удлинения (dL/L) при нагреве в процессе проведения ТМА-анализа углепластиков в исходном состоянии и в состоянии равновесного влагопоглощения.

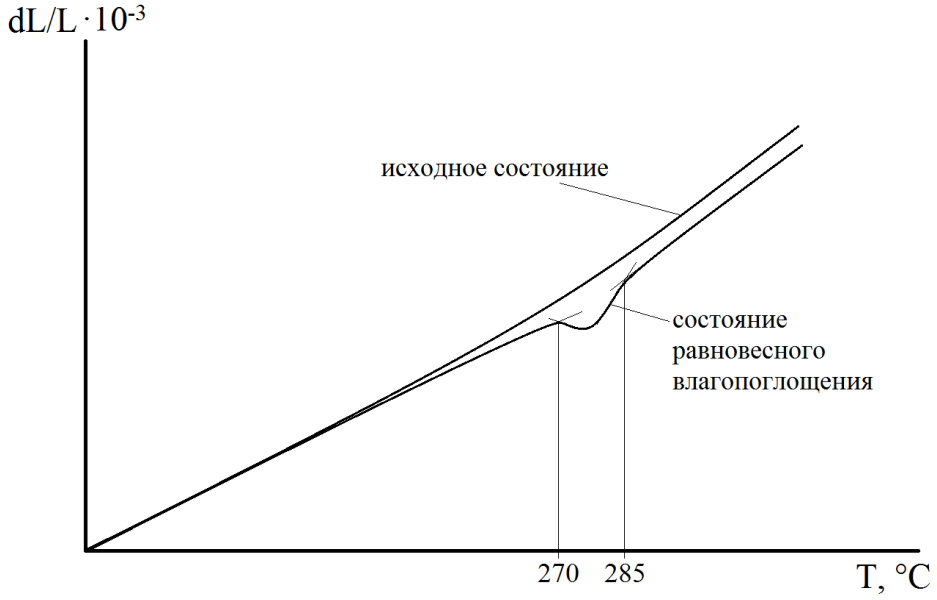


Рисунок 4.6 – Обобщенный вид кривых изменения относительного удлинения при ТМА углепластика в исходном состоянии и после экспозиции в тепловлажностных условиях до состояния равновесного влагопоглощения.

Как следует из результатов ТМА-анализа образцов углепластиков в состоянии равновесного влагопоглощения, в характере кривой относительного удлинения при нагреве по сравнению с исходными наблюдались изменения, которые проявились в возникновении перегибов.

Так для увлажненных образцов углепластика ВКУ-38ТР, выраженный перегиб на кривой относительного удлинения появился в диапазоне температур 270-280 °С, причем независимо от условий тепловлажностного воздействия. При дальнейшем нагреве до температуры выше 300 °С наблюдалась параллельность кривых относительного удлинения образцов в исходном состоянии и после увлажнения, что предполагает идентичность их характера расширения в данном диапазоне.

По данным проведенного ТМА-анализа увлажненных образцов углепластика ВКУ-38ЖН было установлено, что на кривой относительного удлинения при нагреве появился незначительный перегиб в диапазоне температур 280-310 °С.

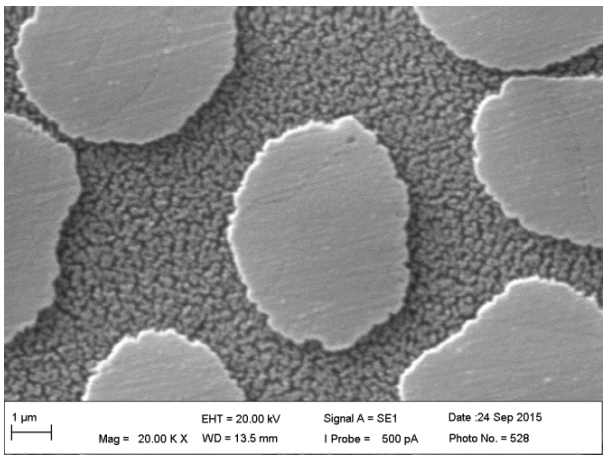
Полученные результаты ТМА-анализа углепластиков хорошо коррелируют с результатами, полученными при исследовании релаксационного поведения ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего в состоянии равновесного влагопоглощения.

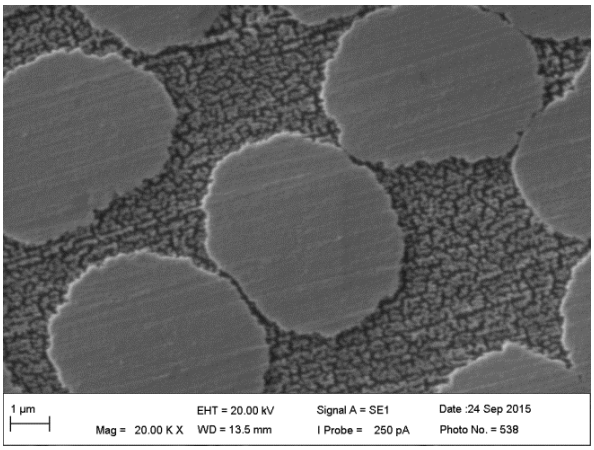
В главе 3 было показано, что изменения на кривой относительного удлинения при нагреве образцов ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего в состоянии равновесного влагопоглощения происходят в диапазоне температур 270-300 °С. В этом же диапазоне температур проявляется изменение в релаксационном поведении исследуемых углепластиков на его основе, что позволяет предполагать идентичность протекающих в них процессов, а именно релаксации напряжений (термических и диффузионных) и пластификации участков макроцепи.

4.4 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на микроструктуру углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН

Исследование влияния тепловлажностного воздействия на изменение структуры фталонитрильной матрицы и межфазного слоя волокно-матрица в исследуемых углепластиках на её основе проводили методом растровой электронной микроскопии.

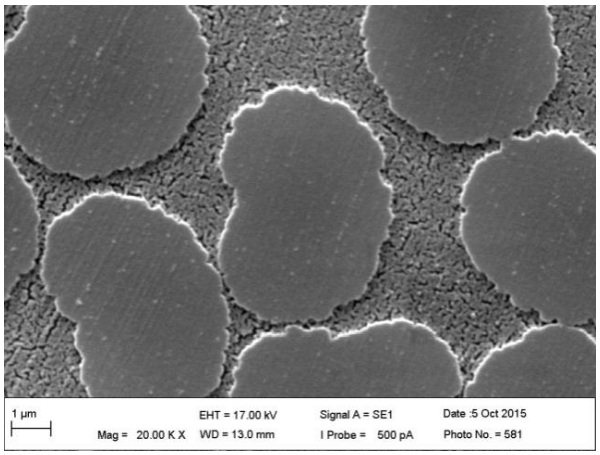
На Рисунке 4.7 и Рисунке 4.8 представлены микрофотографии образцов углепластика ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН соответственно в исходном состоянии, а также после увлажнения до равновесного состояния и последующей сушки до постоянства массы.

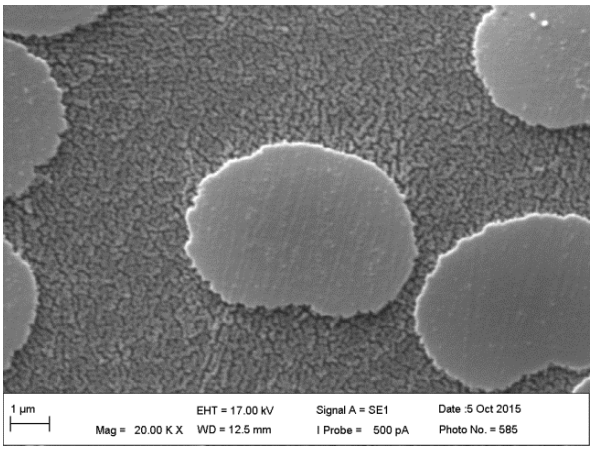




а) б)

Рисунок 4.7 – Микрофотография углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии (а) и после цикла увлажнение-сушка (б). Увеличение х20000.





а) б)

Рисунок 4.8 – Микрофотография углепластика ВКУ-38ЖН в исходном состоянии (а) и после цикла увлажнение-сушка (б). Увеличение х20000.

Анализ полученных изображений микроструктуры показал, что тепловлажностное воздействие в цикле увлажнение-сушка (сорбция-десорбция) для углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН не приводит к изменению структуры матрицы и границы раздела волокно-матрица, а также не приводит к возникновению микродефектов.

4.5 Исследование влияния тепловлажностного воздействия на изменение прочностных свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН

При разработке ПКМ конструкционного назначения, основным техническим требованием, предъявляемым к материалу, является реализация максимально высоких значений показателей его прочностных свойств. Не менее важным является обеспечение стабильности достигнутого уровня характеристик во всем диапазоне условий эксплуатации.

При разработке материала оценка упруго-прочностных свойств, проведенная при нормальной и рабочей температуре, является предварительной. Подход к определению прочностных свойств, связанный с установлением температурных зависимостей изменения прочности в широком диапазоне температур является более общим и позволяет прогнозировать изменение прочностных свойств при любой температуре эксплуатации, отличной от условий проведенных испытаний.

Кроме того, предложенный подход к определению расчетных значений прочности может быть дополнен учетом эксплуатационно-климатических факторов, так как кривая температурной зависимости изменения прочностных свойств материала в состоянии предельного влагопоглощения может рассматриваться как нижняя (предельная) граница изменения прочностных свойств за все время эксплуатации в заданном интервале температур эксплуатации. При этом нижняя температурная граница области стеклования полимерной матрицы ПКМ в состоянии предельного влагопоглощения рассматривается как верхний предел температурной области эксплуатации материала и изделия из него.

Учитывая вышеизложенное, температуры испытаний прочностных свойств углепластиков были выбраны на основе результатов термического анализа ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего и углепластиков на его основе, а также с учетом технических требований по температуре эксплуатации изделия при 300-330 °С. Таким образом исследуемый интервал температур испытаний составил от 20 до 350 °С. В

связи с тем, что при ТМА-анализе углепластиков в состоянии равновесного влагопоглощения было отмечено появление перегиба на кривой относительного удлинения при нагреве в интервале 270-300°С, были выбраны также промежуточные значения температур испытаний при 200 и 300 °С.

В Таблицах 4.3 и 4.4 представлены температурные зависимости упруго-прочностных свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН в исходном состоянии и в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в различных условиях*.

Таблица 4.3 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии.

Наименование характеристики	***Значения характеристик***				
	температура испытаний, °С				
	20	***200***	***300***	***330***	***350***
предел прочности при растяжении, $\sigma_в$, МПа	740	740	700	690	650
модуль упругости при растяжении, Е, ГПа	88	87	76	76	74
предел прочности при сжатии $\sigma_в^c$, МПа	660	590	540	480	450
предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа	670	660	580	580	490
модуль упругости при изгибе $E_{из}$, ГПа	77	78	72	72	69
предел прочности при межслоевом сдвиге τ_c, МПа	39	38	31	27	27

Примечание* Результаты испытаний статистически обработаны, представлены округленные средние значения показателей свойств.

Полученные температурные зависимости изменения упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии, определенные в диапазоне температур испытаний от 20 до 350 °С, позволили сделать следующие выводы:

- пределы прочности при сжатии, межслоевом сдвиге и изгибе, являются чувствительными к воздействию повышенной температуры испытаний, их значения составили 68-73% от исходных при 350 °С;

- предел прочности, а также модуль упругости при растяжении являются наиболее стабильными характеристиками материала (84-88% от исходных при 350 °С).

В Таблице 4.4 представлены значения прочностных свойств углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения после экспозиции в тепловлажностных условиях Т = 20 °С, φ = 98% и Т = 40 °С, φ = 98%.

Таблица 4.4 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в условиях Т = 20 °С, φ = 98% и Т = 40 °С, φ = 98%.

Наименование характеристики	***$T_{исп}$ °С***	***Исходное значение***	***Параметры тепловлажностного воздействия***			
			Т = 20 °С, φ = 98 %		***Т = 40 °С, φ = 98 %***	
			при равновес. влагопогло-щении	***отн. изменение свойств, %***	***при равновес. влагопогло щении***	***отн. изменение свойств, %***
Предел прочности при статическом изгибе, $\sigma_{ви}$, МПа	20	670	710	105	720	107
	300	580	520	90	415	72
	330	580	400	69	340	79
Модуль упругости при статическом изгибе, $E_{ви}$, ГПа	20	77	74	96	81	105
	300	72	71	99	76	105
	330	72	67	93	76	105
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ_c, МПа	20	39	41	105	43	110
	300	31	28	90	30	97
	330	27	28	100	26	96

Показано, что после тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения в условиях Т=20°С и φ=98% наиболее чувствительной характеристикой является предел прочности при

статическом изгибе (69% при повышенной температуре испытаний 330 °С), модуль упругости при статическом изгибе снижается до значения 93 % от исходного. Отмечено, что при температуре 20 °С пределы прочности при статическом изгибе и межслоевом сдвиге несколько повышаются (до 105%), что возможно обусловлено явлениями пластификации или релаксацией напряжений.

После увлажнения до равновесного влагопоглощения в условиях 40 °С, 98% наблюдается повышение всех исследуемых характеристик до 105-110% при температуре испытаний 20 °С, при повышенной температуре испытаний 300 °С наиболее чувствительной характеристикой явился предел прочности при изгибе, отмечено его снижение до 72%.

Результаты физико-механических испытаний углепластика в состоянии равновесного влагопоглощения в условиях Т = 60 °С, φ = 85% и Т = 60 °С, φ = 98% представлены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в условиях Т = 60 °С, φ = 85% и Т = 60 °С, φ = 98%.

Наименование характеристики	***$T_{исп}$ °С***	***Значение в исходном состоянии***	***Параметры тепловлажностного воздействия***			
			Т = 60 °С, φ = 98%		***Т = 60 °С, φ = 85%***	
			При равнов. влагопоглощении	***Относит. изменение свойств, %***	***При равновес. влагопоглощении***	***Относит. изменение свойств, %***
Предел прочности при статическом изгибе, $\sigma_{ви}$, МПа	20	670	680	101	680	100
	300	580	360	62	510	88
	330	580	330	57	450	78
Модуль упругости при статическом изгибе, $E_{ви}$, ГПа	20	77	78	101	77	100
	300	72	73	101	73	100
	330	72	68	94	70	97
Предел прочности при межслоевом сдвиге, τ_c, МПа	20	39	42	108	40	103
	300	31	29	94	30	97
	330	27	27	100	26	96

Из приведенных в Таблице 4.5 данных можно сделать следующие выводы, показывающие, что для углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в условиях 60С, 85%:

- наиболее чувствительной характеристикой к воздействию тепловлажностных условий является предел прочности при изгибе, относительное изменение которого составило 88 и 78% от исходных значений соответственно при температурах испытаний 300 и 330°С;

- предел прочности при межслоевом сдвиге для углепластика после увлажнения несколько повышается при температуре испытаний 20°С (103%), при температуре испытаний 330 °С он незначительно снижается (96%);

- модуль упругости при статическом изгибе является мало чувствительной характеристикой как к воздействию повышенной температуры, так и к тепловлажностному воздействию.

После тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения, в условиях 60°С, 98% наиболее значительные изменения произошли с показателем предела прочности при статическом изгибе - при повышенной температуре испытаний при 300-330°С снижение составило соответственно 62-57% от исходного значения; необходимо отметить повышение предела прочности при межслоевом сдвиге до 108% от исходного значения при температуре испытаний 20 °С.

Для углепластика ВКУ-38ЖН также были получены значения физико-механических характеристик в исходном состоянии (Таблица 4.6) и в состоянии равновесного влагопоглощения после экспозиции в условиях Т = 20 °С, φ = 98% и Т = 60 °С, φ = 85% (Таблица 4.7).

Таблица 4.6 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ЖН в исходном состоянии.

Наименование характеристики	***Значения характеристик при температурах, °С***				
	20	***200***	***300***	***330***	***350***
предел прочности при растяжении, $\sigma_в$, МПа	1300	1300	1300	1290	1250
модуль упругости при растяжении, Е, ГПа	280	275	250	230	220
предел прочности при сжатии $\sigma_в^c$, МПа	670	670	610	600	510
предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа	1320	1320	1240	1180	1160
модуль упругости при изгибе $E_{из}$, ГПа	229	228	224	222	220
предел прочности при межслоевом сдвиге τ_c, МПа	40	39	32	31	30

Полученные значения изменения упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ЖН, определенных в диапазоне температур испытаний от 20 до 350 °С, позволили сделать следующие выводы:

- пределы прочности при растяжении и изгибе являются наиболее стабильными характеристиками материала;

- наиболее чувствительными характеристиками к воздействию повышенной температуры являются пределы прочности при сжатии и межслоевом сдвиге.

Из данных Таблицы 4.7 видно, что после тепловлажностного воздействия до равновесного влагопоглощенияв условиях 20°С, 98% значения пределов прочности при сжатии и межслоевом сдвиге, определенные при 20 °С, практически не изменились; их относительное изменение при повышенной температуре испытаний 330 °С составило соответственно 91 и 90% от исходных.

Таблица 4.7 – Температурная зависимость характеристик упруго-прочностных свойств углепластика ВКУ-38ЖН в состоянии равновесного влагопоглощения после тепловлажностного воздействия в условиях Т = 20 °С, φ = 98% и Т = 60 °С, φ = 85%.

Наименование характеристики	***Исходное значение***	***$T_{исп}$ °С***	***Параметры тепловлажностного воздействия***			
			Т = 20 °С, φ = 98%		***Т = 60 °С, φ = 85%***	
			при равновес. влагопогло щении	***отн. изменение свойств, %***	***при равновес. влагопогло щении***	***отн. изменение свойств, %***
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{-в}$, МПа	680	20	690	101	620	92
	670	200	660	99	530	81
	600	300	570	95	530	87
	580	330	530	91	500	83
Предел прочности при межслоевом сдвиге, $\tau_{с,}$ МПа	41	20	41	100	38	95
	39	200	36	92	33	85
	32	300	28	87	29	90
	31	330	28	90	23	74

Из данных таблицы 4.4.7 видно, что после тепловлажностного воздействия до равновесного влагопоглощения в условиях 60 °С, 85% снижение пределов прочности от исходных значений составили: при сжатии до 92 и 83% и при межслоевом сдвиге до 95 и 74% соответственно при температурах испытаний 20 и 330 °С. Наиболее чувствительной характеристикой явился предел прочности при межслоевом сдвиге при повышенной температуре испытаний.

4.6 Тепловое старение и его влияние на стабильность свойств углепластиков в условиях повышенной влажности

4.6.1 Тепловое старение углепластиков на основе фталонитрильной матрицы

В процессе эксплуатации при повышенной температуре материал подвергается тепловому старению, т.е. необратимому изменению структуры и свойств, определяющих его работоспособность в составе изделия. Правильность выбора материала и эффективность его применения в теплонагруженной конструкции определяется величиной его наработки в

часах при повышенной температуре (тепловым ресурсом) и соответствие техническим требованиям.

При разработке новых материалов для подтверждения требуемого теплового ресурса используют методы тепловых испытаний при форсированных температурах, в процессе которых контролируются изменения выбранных физико-механических свойств. Такие испытания требуют больших материальных затрат, связанных с обеспечением большого количества испытуемых образцов, а также значительного промежутка времени испытаний. В данной работе для прогнозирования теплостойкости углепластиков на основе фталонитрильного связующего ВСН-31 был предложен косвенный метод, основанный на исследовании кинетики потери массы образца при воздействии повышенной температуры, исходя из предположения, что температурная область стабильности макросвойств, в том числе прочностных, должна сопровождаться постоянством массы образца и отсутствием химических превращений при нагреве. Этот метод, реализованный на основе использования термогравиметрического анализа (ТГА), позволяет за небольшой промежуток времени в непрерывном режиме на минимальных образцах получать информацию по изменению массы образца при нагреве в заданном интервале температур с одновременной экспертной оценкой соответствующего изменения прочности.

Исследования теплового старения были проведены на образцах углепластика с термообработкой на воздухе и в инертной среде.

Условия теплового старения при форсированных режимах - температурный интервал и температуры теплового старения - были определены по результатам предварительного термического анализа методом ТМА.

Кинетические кривые изменения массы при тепловом старении образцов углепластика при воздействии температур 350, 375 и 400°С представлены на Рисунке 4.9.

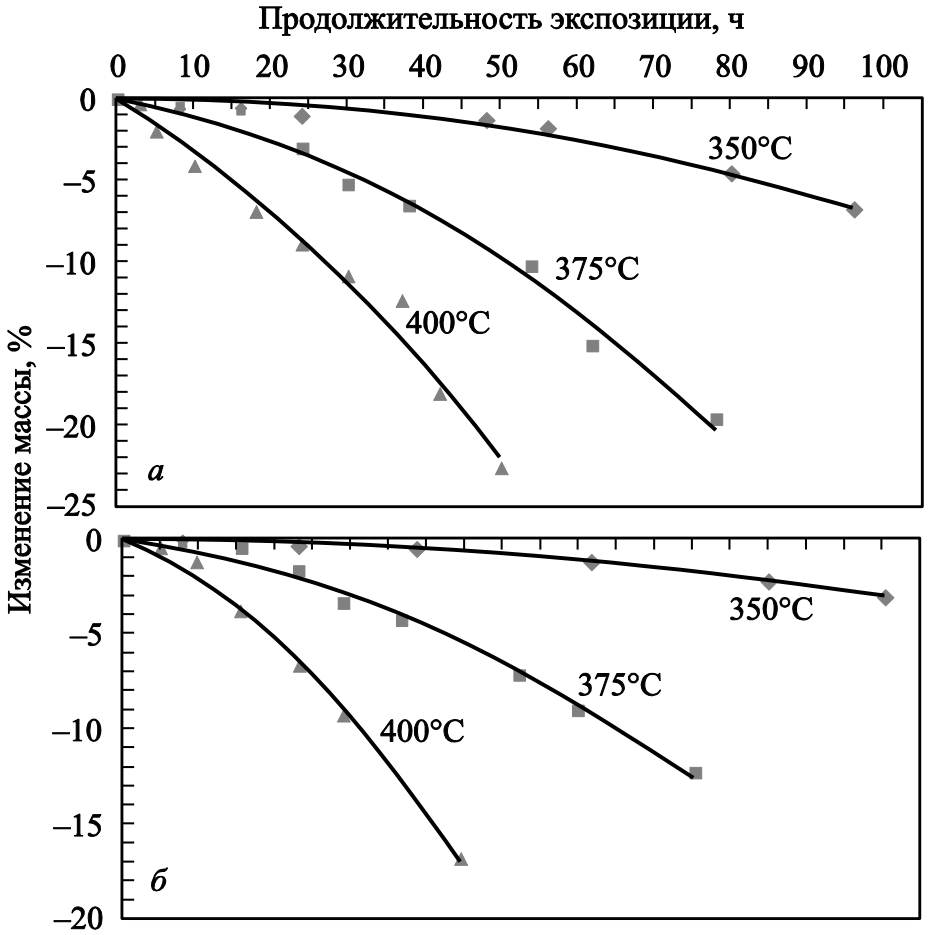


Рисунок 4.9 – Потеря массы образцов углепластика, подвергнутого термической обработке на воздухе (*а*) и в инертной среде (*б*)

Из полученных данных (Рисунок 4.9) видно, что углепластик, с термообработкой в инертной среде, имеет меньшие значения величины потери массы за один и тот же промежуток времени и меньшую скорость ее потери, и следовательно, более устойчив к воздействию высоких температур. Это согласуется с имеющимися литературными данными [95, 96] и ранее полученными разделе 3 экспериментальными результатами исследований ненаполненного отвержденного связующего.

Для описания процесса теплового старения и расчета его параметров, были использованы зависимости типа уравнения Аррениуса для полученных монотонных процессов потери массы образцов при нагреве (уравнения 2.1, 2.2, 2.3).

В результате расчетов было показано, что в диапазоне температур 350–375°C значение кажущейся энергии активации процесса потери массы

образцов углепластика после термообработки в среде азота выше, чем на воздухе $E_{ср.\ азот}$ (53,9 кДж/моль) >$E_{ср.\ возд}$ (47,8 кДж/моль).

Также было показано, что с повышением температуры старения преимущество термообработки в среде азота уменьшается, и в диапазоне температур от 375 до 400 °С различия становятся несущественными.

Учитывая вышеизложенное, дальнейшие исследования теплового старения были проведены на образцах углепластика ВКУ-38ТР с термообработкой в инертной среде.

С использованием полученного значения средней энергии активации был проведен расчет времени достижения значения ожидаемой потери массы при температурах старения 300, 330 и 350°С и построены расчетные кинетические кривые при указанных температурах (Рисунок 4.10). На Рисунке 4.10 приведены сравнительные кривые потери массы, полученные расчетным и экспериментальным путем.

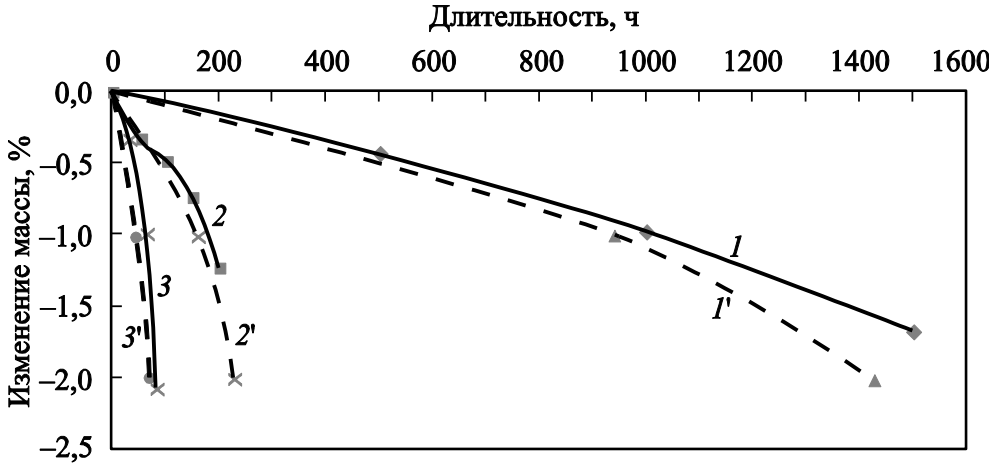


Рисунок 4.10 – Экспериментальные (*1–3*) и расчетные (*1'–3'*) значения потери массы образцов углепластика при температурах 300 (*1* и *1'*), 330 (*2* и *2'*) и 350°С (*3* и *3'*)

Из приведенных данных (Рисунок 4.10) видно, что экспериментальные и расчетные значения потери массы в интервале температур 300-350 °С имеют удовлетворительное совпадение, что может рассматриваться как

допустимость использования зависимости Аррениуса для описания процесса, который в этом случае может рассматриваться как активационный процесс.

Одновременно с исследованиями потери массы проводилось тепловое старение углепластика, в процессе которого определялись изменения прочностных свойств и ответствующее изменение массы, результаты которых приведены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Кинетика изменения прочностных свойств и потери массы углепластика ВКУ-38ТР при тепловом старении в интервале температуры от 200 до 350 °С.

Температура старения, °С	***Время экспозиции, ч***	***Температура испытаний, °С***	***Относ. изменение свойств, % от исходного***		***Измене-ние массы, %***
			предел прочности при статическом изгибе	***предел прочности при межслоевом сдвиге***	
200	2000	20	100	100	0
		200	100	100	
300	500	20	92	92	–0,43
		300	88	100	
	1000	20	92	82	–0,97
		300	88	87	
	1500	20	75	79	–1,67
		300	83	90	
330	50	20	100	92	–0,33
		330	91	100	
	100	20	96	85	–0,48
		330	91	100	
	150	20	83	84	–0,73
		330	78	100	
	200	20	74	74	–1,22
		330	76	89	
350	30	20	–	78	–0,33
	60	20	–	68	–0,99
	90	20		48	–2,06

Из данных, приведенных в Таблице 4.8 видно, что экспозиция при температуре 200 °С в течение 2000 ч не приводит к изменению прочностных свойств и изменению массы образцов. После старения при температуре 300 °С в течение 1500 ч максимальному снижению прочности до значения

75-83% соответствует снижение массы на 1,67%. После старения при температуре 350 °С в течение 90 ч снижению прочности до 48% от исходного соответствует потеря массы (-2,06)%.

Следует также учитывать не только абсолютную величину потери массы, но и скорость процесса. Например, одна и та же потеря массы 1% достигается при температуре 300 °С за 1000 ч, а при температуре 350 °С всего за 60 ч.

На основании полученных результатов были построены кинетические кривые изменения механических свойств после теплового старения при температурах 300, 330 и 350 °С в зависимости от величины потери массы (Рисунок 4.11).

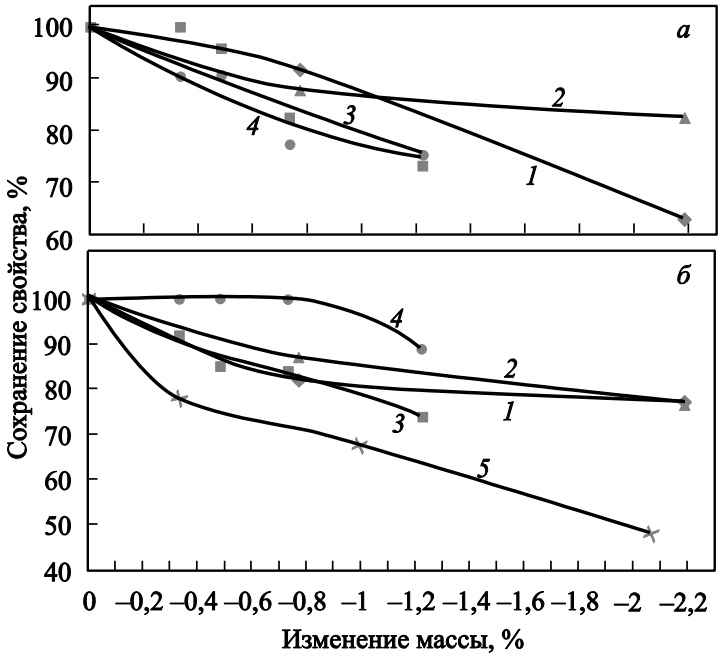


Рисунок 4.11 – Кинетические кривые изменения прочности углепластика ВКУ-38ТР в зависимости от потери массы: *а)* статический изгиб, б) межслойный сдвиг при температурах испытания 20 (*1, 3, 5*); 300 (*2*) и 330°С (*4*): *1, 2* – температура старения 300°С; *3, 4* – температура старения 330°С; *5* – температура старения 350°С.

Кроме того, экспериментально было показано, что потеря массы образца углепластиков на основе фталонитрильного связующего на величину 1–1,5% приблизительно соответствует сохранению прочностных

характеристик (в частности прочности при изгибе и прочности при сдвиге) на уровне 70–80% от исходного значения. Полученная зависимость наблюдается при различных температурах теплового старения.

Таким образом, имея кинетическую кривую взаимосвязи потери массы и соответствующего изменения характеристик прочности можно осуществлять прогнозирование изменения прочностных свойств по результатам кратковременных теплофизических испытаний. Такой подход позволяет использовать этот полуэмпирический метод в качестве экспресс-метода оценки механических свойств материала в процессе эксплуатации, что особенно важно при переходе к эксплуатации изделий по техническому состоянию.

4.6.2 Влияние наработки ресурса на свойства углепластика на основе фталонитрильного связующего в условиях повышенной влажности

При эксплуатации изделий в процессе выработки ресурса материал претерпевает ряд необратимых изменений, ведущих к его переходу в предельное состояние (состояние, при котором эксплуатация недопустима).

Специфической особенностью эксплуатации изделий авиационной техники является цикличность воздействия факторов эксплуатации. В связи с этим процесс исчерпания теплового ресурса происходит на фоне периодического воздействия климатических факторов, включающих совместное воздействие повышенной температуры и влажности.

В этом случае возникает задача оценки стабильности свойств ПКМ, которая имеет две стороны: с одной стороны материал в процессе эксплуатации при повышенной температуре накапливает повреждения и становится более чувствительным к воздействию наземных тепловлажностных условий, и с другой стороны, воздействие тепловлажностных условий приводит к увеличению влагопоглощения, снижению Тс, определяющей температурную область эксплуатации, и как

следствие, к снижению величины остаточной наработки при повышенной температуре после наземной стоянки в течение срока службы.

Определение такой взаимосвязи величины наработки при повышенной температуре в условиях эксплуатации и чувствительности материала к воздействию наземных тепловлажностных условий является актуальной задачей, поскольку отсутствие таких данных на этапе разработки связующего и ПКМ на его основе приводит к большому объему натурных испытаний узлов и агрегатов, в результате которых может выясниться необходимость применения в конструкции дополнительных защитных средств или введения ограничений по ресурсу и/или условиям и срокам эксплуатации изделия. Наличие подобных экспериментальных данных на этапе разработки рецептуры связующего и отработки технологии изготовления ПКМ на его основе позволит в значительной мере повысить эффективность исследований, сократить время разработок и испытаний, снизить расходы, повысить надежность изделий.

С этой целью были проведены исследования изменения влагопоглощения углепластиков после их теплового старения.

Была получена кинетическая кривая влагопоглощения в условиях тепловлажностного воздействия при температуре 60 °С и влажности 85% на образцах углепластика ВКУ-38ТР, предварительно состаренных при температуре 300 °С в течение 1000 часов и при температуре 330 °С в течение 200 ч. Кривая кинетики сорбции представлена на Рисунке 4.12.

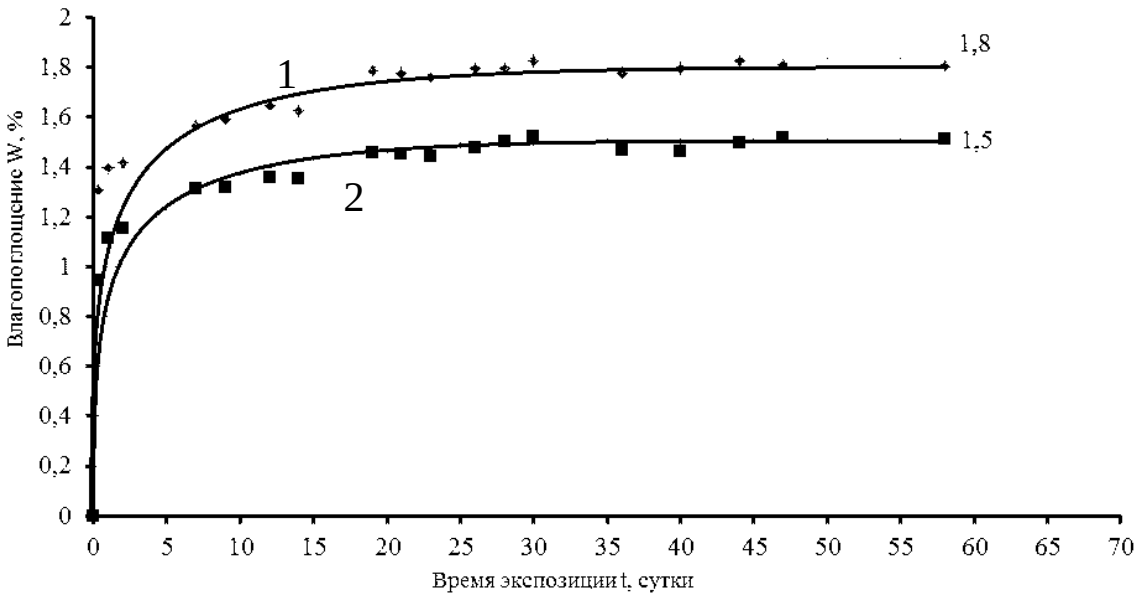


Рисунок 4.12 – Кинетическая кривая сорбции влаги углепластика ВКУ-38ТР после предварительного теплового старения (1 – 300 С - 1000 ч., 2 – 330 С - 200 ч.)

Экспериментально показано, что предварительное тепловое старение образцов углепластика при 300 и 330 °С приводит к увеличению его влагопоглощения в условиях испытаний приблизительно в 2 раза и составляет 1,5-1,8% против 0,84% для образцов без теплового воздействия.

Отличительной особенностью характера кинетических кривых сорбции предварительно состаренных образцов углепластика является высокая скорость сорбции влаги в первые 70-80 часов испытаний, что не характерно для образцов, не подвергнутых тепловому старению.

Вероятно, наблюдаемое увеличение величины равновесного влагопоглощения связано с увеличением количества активных центров сорбции на поверхности образцов, представляющих собой продукты термоокислительных процессов, а также с увеличением микродефектности материала. Подобное изменение кинетики сорбции влаги и значения равновесного влагопоглощения при изменении поверхности образца после экспозиции на натурных климатических площадках рассмотрены в диссертационной работе Панина С.В. [97].

На Рисунке 4.13 представлены микрофотографии образцов углепластиков ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после длительного воздействия рабочих температур.

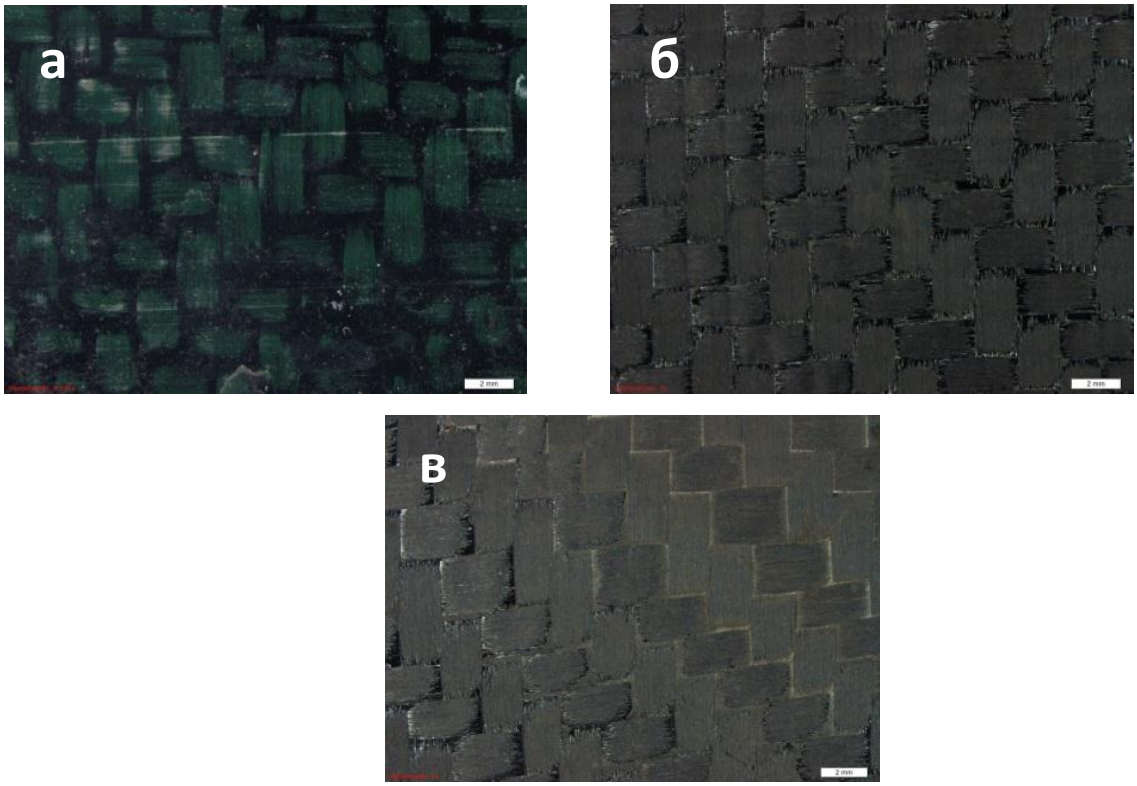


Рисунок 4.13 – Фотографии образцов углепластика ВКУ-38ТР а) исходный, б)300 °С 1000 ч, в) 330 °С 200 ч.

Показано существенное влияние наработки материала при повышенной температуре на его влагопоглощение в тепловлажностных условиях. Это дает основания предполагать о повышении дефектности материала и снижении его механической прочности, а также понижении интервала рабочих температур эксплуатации. Это направление исследований взаимного влияния факторов эксплуатации на стабильность свойств конструкционных ПКМ с учетом воздействия факторов окружающей среды имеет большую значимость и требует от разработчиков материалов дальнейших усилий.

4.6.3 Обсуждение результатов исследований

Были получены экспериментальные данные по сорбции влаги в исследуемых углепластиках в различных условиях тепловлажностного воздействия, проведены расчеты значений параметров сорбции – равновесного влагопоглощения и коэффициентов диффузии,

Было показано, что во всех условиях тепловлажностного воздействия коэффициенты диффузии влаги в исследуемых углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН имеют значения $(1{,}3\text{-}4{,}6)\cdot 10^{-9}$см^2/с, что соответствует диффузионному характеру влагопереноса как в ненаполненной фталонитрильной матрице, так и в углепластиках на его основе.

Анализ полученных зависимостей сорбции влаги образцами углепластиков показал, что значения их равновесного влагопоглощения определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,84 до 1,10% для ВКУ-38ТР и от 0,59 до 0,66 % для ВКУ-38ЖН. Таким образом, показано, что тип наполнителя в углепластике на основе одной и той же матрицы влияет на величину равновесного влагопоглощения, которое на 20-40% выше при армировании равнопрочной тканью по сравнению со жгутом. Полученные значения равновесного влагопоглощения углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38 не превышают соответствующих значений для современных углепластиков на основе связующих различной природы, в том числе с высокими рабочими температурами (на эпоксидных матрицах 0,8-1,5%, на имидных 1,2% [98]).

Оценка влияния тепловлажностного воздействия на релаксационное поведение исследуемых углепластиков, изменение их структуры и свойств проводилась аналогично исследованиям ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего с использованием методов термомеханического анализа (ТМА).

В результате ТМА-анализа углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38 ЖН в исходном состоянии показано, что в интервале температур от 20 до 350°С кривые относительного удлинения при нагреве практически идентичны, что предполагает идентичность состояния отвержденной матрицы в обоих

углепластиках. Кривые имеют монотонный характер без выраженных перегибов и экстремумов, что свидетельствует об отсутствии изменений в характере теплового расширения полимерной матрицы в процессе нагрева и, следовательно, об отсутствии релаксационных переходов в данном температурном интервале.

Как показано результатами ТМА-анализа образцов углепластиков после увлажнения до состояния равновесного влагопоглощения, в характере кривых относительного удлинения при нагреве по сравнению с исходными наблюдаются изменения, которые проявляются в возникновении перегибов: соответственно в интервале 270-280 °С для углепластика ВКУ-38ТР и в интервале 280-310 °С для ВКУ-38ЖН.

Такой характер кривых может свидетельствовать о 3-х процессах, происходящих в углепластиках в тепловлажностных условиях: 1) пластификации матрицы под действием сорбированной влаги и как следствие перегруппировке линейных межузловых участков в более энергетически выгодные положения; 2) химическом взаимодействии матрицы с сорбированной влагой; 3) релаксации диффузионных напряжений, вызванных градиентом сорбированной влаги по толщине.

Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами, исследований релаксационного поведения ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего в состоянии равновесного влагопоглощения в том же диапазоне температур 270-300 °С, что позволяет предполагать идентичность протекающих в них процессов, а именно релаксации напряжений (термических и диффузионных) и пластификации полимерной матрицы в углепластиках.

Анализ влияния тепловлажностного воздействия на исследуемые углепластики, проведенный методом растровой электронной микроскопии показал, что тепловлажностное воздействие в цикле увлажнение-сушка (сорбция-десорбция) не приводит к изменению микрогетерогенной

структуры матрицы и границы раздела волокно-матрица, а также не приводит к возникновению микродефектов.

Проведенные исследования влияния тепловлажностного воздействия на изменение прочностных свойств углепластиков показали, что после тепловлажностного воздействия до состояния равновесного влагопоглощения независимо от условий экспозиции наиболее чувствительной характеристикой является предел прочности при статическом изгибе. Отмечено, что при температуре 20 °С предел прочности при межслоевом сдвиге несколько повышаются (до 105-110%). Данный эффект обусловлен явлениями пластификации и снятием напряжений, т.к. из-за усадки матрицы при отверждении композита и из-за разницы термических коэффициентов расширения/сжатия матрицы и армирующего волокна наиболее напряженная структура получается именно на границе раздела фаз, где явления пластификации и релаксации напряжений наиболее заметны, что отражается на результатах физико-механических испытаний

Полученные результаты исследования стабильности прочностных свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН в условиях тепловлажностного воздействия в совокупности с низкими значениями равновесного влагопоглощения подтверждают их устойчивость к воздействию основных факторов окружающей среды.

Исследования длительного воздействия повышенных температур (теплового старения) углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН были проведены на образцах с термообработкой на воздухе и в инертной среде, в процессе которого определялись кинетика изменения прочностных свойств и кинетика соответствующей потери массы образцов.

Было установлено, что кинетические кривые изменения массы образцов и соответствующего изменения характеристик прочности при тепловом старении углепластиков в диапазоне температур 350-400 °С имеют монотонный характер, в связи с этим для их описания были использованы зависимости типа уравнения Аррениуса.

В результате проведенных расчетов было показано, что в диапазоне температур 350–375 °С значение кажущейся энергии активации процесса потери массы образцов углепластика после термообработки в среде азота выше, чем на воздухе $E_{ср.\ азот}$ (53,9 кДж/моль) >$E_{ср.\ возд}$ (47,8 кДж/моль). Было показано, что с повышением температуры старения преимущество термообработки в среде азота уменьшается, и в диапазоне температур от 375 до 400°С различия становятся несущественными.

Сопоставлением экспериментальных и расчетных значений потери массы образцов в интервале температур 300-350 °С установлено, что кинетические кривые имеют удовлетворительное совпадение, что может рассматриваться как допустимость использования зависимости Аррениуса для описания процесса, который в этом случае может рассматриваться как активационный процесс.

Экспериментальными результатами показано, что экспозиция углепластиков при температуре 200°С в течение 2000 ч не приводит к изменению прочностных свойств и изменению массы образцов. После старения при температуре 300°С в течение 1000 ч максимальному снижению прочности до значения 64-77% от исходного соответствует максимальная потеря массы (-2,18)%. После старения при температуре 350 °С в течение 90 ч снижению прочности до 48% от исходного соответствует потеря массы (-2,06)%.

Кроме того, экспериментально было показано, что потеря массы образца углепластиков на основе фталонитрильного связующего на величину 1–1,5% приблизительно соответствует сохранению прочностных характеристик (в частности прочности при изгибе и прочности при межслоевом сдвиге) на уровне 70–80% от исходного значения. Полученная зависимость наблюдается при различных температурах теплового старения.

Таким образом, имея кинетическую кривую взаимосвязи потери массы и соответствующего изменения характеристик прочности можно осуществлять прогнозирование изменения прочностных свойств по

результатам кратковременных теплофизических испытаний, определяющих потерю массы при нагревании. Такой подход позволяет использовать этот полуэмпирический метод в качестве экспресс-метода экспертной оценки изменения механических свойств материала в процессе эксплуатации, что особенно важно при переходе к эксплуатации изделий по техническому состоянию.

В процессе исследований стойкости углепластиков к воздействию эксплуатационно-климатических факторов была сделана попытка установления взаимосвязи величины наработки при повышенной температуре (теплового ресурса) в условиях эксплуатации и чувствительности материала к воздействию наземных тепловлажностных условий.

На основе полученной кинетической кривой влагопоглощения в условиях тепловлажностного воздействия при температуре 60 °С и влажности 85% на образцах углепластика ВКУ-38ТР, предварительно состаренных при температуре 300 °С в течение 1000 часов и при температуре 330 °С в течение 200 часов показано, что предварительное тепловое старение образцов углепластика при 300 и 330 °С приводит к увеличению его влагопоглощения в условиях испытаний приблизительно в 2-3 раза и составляет 1,5-1,8% против 0,65% для образцов без теплового воздействия.

Отличительной особенностью характера кинетических кривых сорбции предварительно состаренных образцов углепластика является высокая скорость сорбции влаги на начальном этапе испытаний (в первые 70-80 часов), что не характерно для образцов, не подвергнутых тепловому старению.

Также показано существенное влияние наработки материала при повышенной температуре на его влагопоглощение в тепловлажностных условиях. Это дает основание предполагать о повышении дефектности материала и снижении его механической прочности, а также понижении интервала рабочих температур эксплуатации. Это направление исследований

взаимного влияния факторов эксплуатации на стабильность свойств конструкционных ПКМ с учетом воздействия факторов окружающей среды имеет большую значимость и требует от разработчиков материалов дальнейших усилий.

Выводы по главе 4

- Анализ полученных зависимостей сорбции влаги образцами углепластиков показал, что значения их равновесного влагопоглощения определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,84 до 1,10% для ВКУ-38ТР и от 0,59 до 0,66 % для ВКУ-38ЖН. Показано, что тип наполнителя в углепластике влияет на величину равновесного влагопоглощения.
- Показано, что коэффициенты диффузии влаги в исследуемых углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН имеют значения $(1,3\text{-}4,6)\cdot 10^{-9}$ см^2/с во всех условиях тепловлажностного воздействия, что соответствует диффузионному характеру влагопереноса.
- Воздействие повышенной температуры и влажности на образцы исследуемых углепластиков на фталонитрильном связующем приводит к пластификации фталонитрильной матрицы и снятию напряжений, вследствие сорбции воды, аналогично ненаполненному отвержденному связующему, о чем свидетельствуют результаты ТМА увлажненных образцов углепластиков, а также косвенно свидетельствует увеличение предела прочности при сдвиге для увлажненных образцов углепластиков.
- Длительное воздействие повышенной влажности и температуры на углепластики ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН приводит к снижению механических характеристик при температуре испытаний 300 °С на величину не более 38%.

Выводы

Результаты выполненных исследований позволили сформулировать следующие выводы:

1. Проведен анализ условий эксплуатации разработанных термостойких углепластиков на основе фталонитрильной матрицы, осуществлен обоснованный выбор режимов тепловлажностных испытаний. Получены экспериментальные данные по сорбции влаги образцами фталонитрильной матрицы и углепластиков на ее основе в различных условиях тепловлажностного воздействия. Установлено, что значения равновесного влагопоглощения для исследованных углепластиков определяются условиями тепловлажностного воздействия и составляют для ВКУ-38ТР от 0,84 до 1,10%, а для ВКУ-38ЖН - от 0,59 до 0,66 %, и определяется условиями тепловлажностного воздействия. Показано, что во всех исследованных условиях тепловлажностного воздействия влагоперенос в углепластиках ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН также, как и для ненаполненной фталонитрильной матрицы соответствует диффузионному механизму (коэффициенты диффузии влаги порядка 10^{-8}-10^{-9} см^2/с) и имеют псевдонормальный характер сорбции.

2. Исследованиями релаксационного поведения методом ТМА показано, что кривые относительного удлинения объектов исследования в интервале температур от 20 до 350 °С при нагреве практически идентичны, как в исходном состоянии так и в состоянии равновесного влагопоглощения, что позволяет предполагать идентичность протекающих в них процессов, а именно релаксации напряжений (термических и диффузионных) и пластификации.

3. Анализ влияния тепловлажностного воздействия на исследуемые углепластики, проведенный методом растровой электронной микроскопии показал, что тепловлажностное воздействие в цикле увлажнение-сушка (сорбция-десорбция) не приводит к изменению структуры матрицы, границы раздела волокно-матрица и возникновению микродефектов.

4. Исследованиями влияния повышенной влажности и температуры на изменение основных механических свойств термостойких углепластиков на основе фталонитрильной матрицы было показано, что при температуре испытаний 20 °С для углепластика ВКУ-38ТР в состоянии равновесного влагопоглощения наблюдается частичная пластификация и релаксация напряжений, что характеризуется незначительным повышением прочности при межслоевом сдвиге на 5-10 % и подтверждается результатами ТМА-анализа. Определены наиболее чувствительные характеристики для углепластика ВКУ-38ТР при повышенной температуре испытаний 300-330 °С – предел прочности при изгибе, снижение которого составляет до значений 57-88% от исходного значения, а для углепластика ВКУ-38ЖН - это пределы прочности при сжатии и при межслоевом сдвиге, которые составляют 83 и 74% соответственно при температуре испытаний 330 °С. Указанные изменения могут быть связаны с тепловым старением матрицы и ослаблением взаимодействия на границе раздела.

5. Установлено, что экспериментально полученные кинетические кривые изменения массы образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков на её основе удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса, вследствие чего процесс теплового старения может рассматриваться как имеющий активационную природу.

6. Показано, что термообработка образцов в среде азота влияет на величину кажущейся энергии активации процесса потери массы при нагреве образцов исследованных углепластиков и, как следствие, на их термостабильность, а также влияет на значение равновесного влагопоглощения. При тепловом старении до температуры 350 °С термообработка в инертной среде дает положительный эффект в части повышения термостабильности углепластика на основе фталонитрильной матрицы, при дальнейшем повышении температуры старения до 400 °С поведение материала с термообработкой в инертной среде аналогично поведению материала с термообработкой на воздухе.

7. Проведены исследования влияния теплового старения углепластика на стабильность свойств в условиях повышенной влажности. Показано существенное влияние наработки при повышенной температуре на влагопоглощение в тепловлажностных условиях. Предварительное тепловое старение образцов углепластика при 300 и 330 °С приводит к увеличению его влагопоглощения в условиях испытаний в 2 раза и составляет 1,5-1,8% против 0,84% для образцов без теплового воздействия. Это дает основание предполагать о повышении дефектности материала и снижении его механической прочности, а также понижении интервала рабочих температур эксплуатации.

Список литературных источников

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624с. ил.
2. Каримбаев Т. Д., Луппов А.А., Афанасьев Д.В., Пальчиков Д.С. О формировании технических требований к полимерному материалу перспективной рабочей лопатки вентилятора ТРДД// Двигатель № 1 (97) 2015
3. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ, №2 (38), 2016, с. 64-71
4. Чернышев С.Л. Новый этап применения композиционных материалов в авиастроении // Проблемы машиностроения и автоматизации, №1, 2013 с. 3-10.
5. A.P. Mouritz Fire Safety of Advanced Composites For Aircraft /School of Aerospace, Mechanical&Manufacturing Engineering RMIT University, 2016, p. 30
6. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.; ил.
7. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов /В сб. 75 лет.

Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ»: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 379–388.

8. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25; 5-е изд., с поправками 1-8:утв. Постановлением 35-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 23.10.2015. М.: Авиаиздат, 2015. 290 с.

9. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении //Доклады академии наук. 2009. Т. 428. №1. С. 56–60.

10. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.

11. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Влияние условий экспозиции на прочностные свойства полимерных композиционных материалов /В сб. докл. IX Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2012». 2012. С. 171–175.

12. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: II. Relaxation of the initial structural nonequilibriumand and through-thickness gradient of properties //Russian metallurgy (Metally). 2011. T. 2011. №10. C. 1001–1007.

13. 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. 2011. №11. С. 19–27.

14. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38.

15. Ефимов В.А. Старцев О.В. Исследование климатической стойкости полимерных материалов. Проблемы и пути их решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–422.

16. 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. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).

17. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искуственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.

18. Кутьинов В.Ф., Киреев В.А., Старцев О.В., Шевалдин В.Н. Влияние климатического старения на характеристики упругости и прочности полимерных композитных материалов //Ученые записки ЦАГИ. 2006. Т. XXXVII. №4. С. 54–63.

19. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь / М.: Наука и жизнь, №11, 2012, стр. 16-21.

20. 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 Международной науч.конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2006». Ч. II. М. 2006. С. 103–108.

21. Старцев О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате / Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук М.: НПО «ВИАМ», 1990 – 80 с.

22. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Алексашин В.Н., Зуев А.В., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства углепластика КМУ-11ТР /В сб. докл. VIII Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2010». Ч. II. М. 2010. С. 111–115.

23. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Вапиров Ю.М. К вопросу о возможности прогнозирования атмосферной стойкости ПКМ /В сб. докл. VII

Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидросалон–2008». Ч. 1. М. 2008. С. 307–313.

24. Николаев Е.В. Сохраняемость служебных характеристик полимерных композиционных материалов для мотогондолы авиационных двигателей при воздействии климатических и эксплуатационных факторов / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук М.: «ВИАМ», 2016 г. - 123 с.

25. B. C. M. Rocha1, S. Raijmaekers1, R. P. L. Nijssen1, F. P. van der Meer Hydrothermal ageing of glass/epoxy composites for wind turbine blades / 20th International Conference on Composite Materials,19-24th July 2015, Copenhagen.

26. G.M. Odegard, A. Bandyopadhyay Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 49(24) 1695-1716 (2011)

27. Y. Menail, A. El Mahi, M. Assarar, B. Redjel, A. Kondratas The effects of water aging on the mechanical properties of glass-fiber and kevlar-fiber epoxy composite materials // MECHANIKA. 2009. Nr.2(76) p. 28-32.

28. Е.О. Валевин, С.В. Бухаров, В.Н. Кириллов, М.И. Мелехина, П.С. Мараховский//Исследование влагостойкости конструкционных стеклопластиков при лабораторных тепловлажностных испытаниях Пластические массы №1-2, 2014. с. 26-30.

29. Е.В. Николаев, С.Л. Барботько, Н.П. Андреева, М.Р. Павлов Комплексное исследование воздействия климатических и экплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияиния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на её основе // Труды ВИАМ, 2015. №12. С. 86-99.

30. В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, А.К. Шведкова Влияние климатических факторов и механического нагружения на свойства углепластика на эпоксидном связующем// Пластические массы 2012 №2. – С. 3-7.

31. Гуняев Г.М. Конструирование высокомодульных полимерных композитов. – М.: Машиностроение, 1977. – 290с. , Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. – М.:Химия, 1981. – 305 с.

32. Кротов А.С. Диагностика процессов сорбции и диффузии влаги в полимерных композиционных материалах // Дисс. к.ф-м.н, Барнаул, 2002, 117 с.

33. Игонин Н.Г. Исследование особенностей (нефиковских аномалий) диффузии воды в полимерных композиционных материалах. – М.: Компания Спутник +, 2008. – 182 с.

34. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. – М.: Химия 1979. – 304 с.

35. Методы исследования современных полимерных материалов: Замышляева О.Г. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 90 с.

36. Кондрашов Э.К. Сверхтонкие взаимодействия и диффузия в полимерах. – М.: Компания Спутник+. 2004. – 77 с.

37. С.В. Панин, О.В. Старцев, А.С. Кротов Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // Труды ВИАМ. – 2014. - №7. – Ст.06 (viam-works.ru).

38. Старцев О.В., Кузнецова А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Сенаторова О.Г. Моделирование влагопереноса в слоистых пластиках и стеклопластиках // Физическая мезомеханика. 2002. Т. 5. №2. С. 109-114.

39. Старцев О.В., Кротов А.С., Сенаторова О.Г., Аниховская Л.И., Антипов В.В., Гращенков Д.В. Сорбция и диффузия влаги в слоистых металлополимерных композиционных материалах типа «СИАЛ» // Материаловедение. 2011.№12. С. 38-44

40. Игонин Н.Г., Татаринцева О.С. и др. Экспериментальное определение диффузионных параметров двухслойного полимерного композиционного материала / Доклады V всероссийской научно-практической конференции «техника и технология производства теплоизоляционных материалов из

минерального сырья» (6-7 июня 2005 г., г. Белокуриха) / М.: ЦЭИ «Химмаш», 2005. – С.131-134.

41. Игонин Н.Г., Татаринцева О.С., Потапов М.Г. Диффузия влаги в базальтопластике/Доклады V всероссийской научно-практической конференции «техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья» (6-7 июня 2005 г., г. Белокуриха) / М.: ЦЭИ «Химмаш», 2005. – С.134-138.

42. Игонин Н.Г., Татаринцева О.С. Особенности диффузии воды в базальтопластике на эпоксидном связующем //Пластические массы. – 2006. - №11. – с.37-39.

43. Т.И. Гласкова, Р.М. Гедэш, Ж. Мораш, А.Н. Анискевич Сравнительный анализ моделей влагопереноса применительно к эпоксидному связующему// Механика композитных материалов. – 2007. –Т.43, №4, стр. 555-570

44. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.

45. Смотрова С.А., Смотров А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Полимерные композиционные материалы на основе высопрочных и высокомодульных волокон для высоконагруженных конструкций летательных аппаратов // Конструкции из композиционных материалов , №1, 2016, с. 41-50.

46. Юдин В.Е., Лексовский А.М. Вязкоупругость полимерной матрицы и разрушение теплостойких волокнистых композитов // Физика твердого тела, 2005, том 47, вып. 5, с. 944-950.

47. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 стр., ил.

48. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Хохлова Л.Ф., Мийченко И.П., Боровская С.М., Померанцева К.П. Углепластики на основе полимеризующихся имидов АПИ-2. - М.: ВИАМ, Научно-технический сборник, серия Авиационные материалы. Неметаллические композиционные материалы, 1985, с.12-19.

49. Мономерные имидные связующие АПИ и материалы на их основе: Учебное пособие / И.П. Мийченко. – М.: МАТИ, 2009. – 52 с., ил.

50. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1.

51. Рудзей Г.Ф., Калюта А.А., Фролова В.А., Иванов А.И., Яшков, М.В. Исследование механических характеристик образцов из углепластиков с учетом процессов старения // Конструкции из композиционных материалов №1, 2016, с. 56-60.

52. И.Н. Гуляев, Ф.С. Власенко, И.В. Зеленина, А.Е. Раскутин Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №1. С. 34-40.

53. McConnelV.P.Resinsforthehotzone.Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles (http://www.compositesworld.com).

54. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ДИФТАЛОНИТРИЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО // Журнал прикладной химии, Т. 86, Вып. 2, 2016 г., С. 256-264.

55. M.Z. Xu, M.D. Liu, S.H. Dong, G.Y. Qiu, X.B. Liu Active diluents effects of 4-nonylphenoxy-1,2-dinitrilbenzene on phthalonitrile containing benzoxazine and their copolymerization behaviors // Polymer Letters Vol.7, No.12 (2013) 984–995.

56. Железняк В. Г., Мухаметов Р. Р., Чурсова Л. В., Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую температуру до 400°С // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – № S2. – С. 58–61.

57. Патент 2510408 РФ. Полимерное связующее и препрег на его основе; опубл. 27.03.2014 // Бюл. № 9.

58. Углеродные волокна и углекомпозиты: пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцера. – М.: Мир, 1988. – 336 с., ил.

59. Тростянская Е.Б. Пластики конструкционного назначения// М. Химия, 1974. – 304 с.

60. Wong T.C., Broutman L.J. Moisture Diffusion in Epoxy Resins. Pt. 1. Non-Fickian Sorption Processes // Polym. Eng. And Sci. 1985. V. 25. №9. P. 521-528.

61. Гаранина С.Д., Басов А.А., Королев А.Я. и др. Сорбция воды органопластиками // Авиационные материалы. Композиционные материалы (органопластики). М.: ОНТИ ВИАМ, 1984. С. 119-131.

62. Satya B. Sastri, Teddy M. Keller Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, T. 36, 1998, p. 1885-1890.

63. Teddy M. Keller Phthalonitrile-based high temperature resin // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, T. 26, 1988, p. 3199-3212.

64. Sastri S.B., Armistead, J.P, Keller T.M ., Sorathia U. Phtalonitrile-glass fabric composites // Polymer Composites, T. 18, №1, 1997, p. 816-822.

65. Teddy M. Keller, Dawn D. Dominguez High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer // Polymer, T. 46, № 13, 2005, p. 4614-4618.

66. Sastri S.B., Armistead, J.P., Keller T.M Phtalonitrile-carbon fiber composites // Polymer Composites” T. 17, № 6, 1996, p. 816-822.

67. Domingues D.D., Jones H.N., Keller T.M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites // Polymer Composites. 2004. V. 25. №5. P. 554-561.

68. Zhou Liu, Li Sun Zhao Study of high-Temperature Resistant Phthalonitrile Resin Suitable for RTM // Processing al Low Temperatures: 44th ISTC. Charleston. 2012.

69. С.Б. Сапожников, А.О. Щербакова Влияние влаги на напряженное состояние границы раздела волокно-матрица армированного пластика // Известия Челябинского научного центра, вып. 3(12), 2001, стр. 43-48.

70. Углеродные волокна: пер. с япон./Под ред. С.Симамуры. – М.:Мир, 1987 – 304 с. Ил.

71. Зиновьев С. Н., Померанцева К. П., Спиридонов Н. В. Углепластик КМУ-2лп на основе полиимидного связующего // Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. Вып. Неметаллические композиционные материалы. – М.: ВИАМ, 1985. – С. 8–12.

72. Тростянская Е. Б., Михайлин Ю. А., Хохлова Л. Ф., Мийченко И. П., Боровская С. М., Померанцева К. П. Углепластики на основе полимеризующихсяимидов АПИ-2 /В сб. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. «Авиационные материалы». Вып. Неметаллические композиционные материалы. М.: ВИАМ, 1985. – С. 12–19.

73. Количественные характеристики поведения полимерных материалов при действии температуры (препринт) / Ю. В. Моисеев, А. В. Саморядов, Т. В. Похолок и др. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1986. – С. 29.

74. ГОСТ 16350-80 Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей.

75. ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов.

76. ГОСТ 24482-80 Макроклиматические районы земного шара с тропическим климатом. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей.

77. В.А. Ефимов, А.П. Петрова, Л.И. Аниховская Ускоренные испытания клеевых соединений // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №7. С.23-26.

78. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 326 с.

79. ГОСТ 9.707 Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение.

80. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 224 с.

81. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука. 1979. – 236 с.

82. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. Пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин; КГТУ. Казань, 2002. 604 с.

83. А.И. Гуляев, И.В. Исходжанова, П.Л. Журавлева Применение метода оптической микроскопии для количественного анализа структуры ПКМ // *«Труды ВИАМ»*, №7, 2014 г.

84. Деев И.С., Кобец Л.П. Микроструктура эпоксидных матриц //Механика композитных материалов. 1986. №1. С. 3–8.

85. А. Смит. Прикладная ИК–спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение. Пер. с англ. – М.: Мир,1982. - 328 с, ил.

86. Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения. / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 732 с, ил.

87. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Гуляев А.И., Кучеровский Фталонитрильное связующее для термостойких композитов // Материаловедение. 2015. №11. С. 48-53.

88. Котухова А.М., Иваницкий А.М., Бойко Л.И., Томчани О.В., Долматов С.А. Теплостойкое эпоксиимидное связующее для композиционных материалов // Пластические массы 2006. №8. С. 9-12.

89. Wong T.C., Broutman L.J. Moisture Diffusion in Epoxy Resins. Pt. 1. Non-Fickian Sorption Processes // Polym. Eng. And Sci. 1985. V. 25. №9. P. 521-528.

90. Гаранина С.Д., Басов А.А., Королев А.Я. и др. Сорбция воды органопластиками // Авиационные материалы. Композиционные материалы (органопластики). М.: ОНТИ ВИАМ, 1984. С. 119-131.

91. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987. – 312 с.

92. Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.)[и др.] Т.3 Полиоксадиазолы–Я. М., Сов. Энц. , 1977. 1152 стб. с илл.

93. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с., ил.

94. Влияние тепловлажностного воздействия на полиизоциануратную матрицу // Научные труды (Вестник МАТИ). 2013, №21(93). С.19-24.

95. Pat. 7642336 US. Phthalonitrile composites; pabl. 05.01.2010.

96. Domingues D. D., Jones H. N., Keller T. M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites // Polymer Composites. – 2004. – V. 25, N 5. – P. 554–561.

97. Панина С.В. Исследование изменения рельефа поверхности и влагопереноса в полимерных композиционных материалах в процессе климатического старения / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук – М.: ВИАМ. 2015. – 131 с.

98. Shahnar G. T. Moisture effects on high performance Polymer Composites / Master of Applied Science, Graduate Department of Chernical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, 2000, p. 96.

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Начальник испытательного центра

ФГУП «ВИАМ»

_____ А.В. Славин

«___» _____ 2017 г.

АКТ

реализации результатов диссертационного исследования

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГУП «ВИАМ»: заместитель начальника испытательного центра Николаев Евгений Владимирович, начальник лаборатории 611 Гуляев Иван Николаевич , составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Валевина Евгения Олеговича на тему «Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы» внесены в Дополнение №1 к паспорту №1887 на углепластик ВКУ-38ЖН и Дополнение №2 к паспорту №1887 на углепластик ВКУ-38ТР в части получения механических характеристик углепластиков при воздействии эксплуатационных факторов, значений влаго- и водопоглощения, а также проведена корректировка технологического процесса конечного отверждения углепластиков (условий термообработки) для увеличения ресурса и снижения влагопоглощения.

Зам. начальника ИЦ Е.В. Николаев

Начальник лаборатории 611 И.Н. Гуляев