УДК 53.093:67.017

**Обратимое воздействие влаги на механические свойства эпоксидных полимеров при климатическом старении**

**The reversible influence of moisture on mechanical properties
of epoxy polymers subjected to natural weathering**

Старцев В.О.1, к.ф.-м.н.; Низина Т.А.2, д.т.н.

Startsev V.O.1, Nizina T.A.2

vostartsev@viam.ru; nizinata@yandex.ru

*1 ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации (Геленджикский центр климатических испытаний им.
Г.В. Акимова)*

1 *G.V. Akimov Gelendzhik climatic testing center*

*2 Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева.*

2 *Ogarev Mordovia state university*

***Аннотация:***

Исследовано изменение предела прочности при растяжении четырех составов эпоксидных полимеров после натурной экспозиции в течение 6 месяцев в Геленджике. Показано, что изменение механических свойств эпоксидных полимеров в процессе натурного экспонирования можно разделить на обратимые изменения под воздействием сорбированной влаги и необратимые изменения, обусловленные остальным комплексом климатических факторов. Показана корреляция между влагосодержанием и механическими свойствами эпоксидных полимеров. Предложен подход для расчета обратимого воздействия влаги на механические свойства при климатическом старении.

***Ключевые слова:***

Механические свойства, предел прочности при растяжении, эпоксидные полимеры, влагосодержание, климатическое старение.

***Abstract:***

The changes of four epoxy polymers' tensile strength after 6 month of exposure in Gelendzhik was studied. It was shown that changes in mechanical properties of polymers may be reversible, caused by moisture uptake and irreversible, caused by weathering. The correlation between moisture uptake and mechanical properties was shown. The methodology for estimation of reversible changes in mechanical properties of polymers subjected to weathering was developed.

***Keywords:***

Mechanical properties, tensile strength, epoxy polymers, moisture uptake, weathering

**Введение**

Механические свойства полимерных материалов снижаются вследствие процесса пластификации влагой, при этом падение механических показателей может достигать 40–50%[1, 2]. Механические свойства влагонасыщенных в процессе натурного экспонирования образцов после сушки не восстанавливаются до исходных значений за счет необратимых физико-химических процессов (деструкция, гидролиз и др.). При этом свойства высушенных после влагонасыщения исходных образцов восстанавливаются и даже могут возрастать из-за доотверждения эпоксидной матрицы. Таким образом, влага — существенный фактор, изменяющий механические свойства полимерных материалов, который необходимо учитывать при экспонировании в натурных климатических условиях. Как известно [3], при натурном экспонировании с увеличением времени выдержки образцов влагосодержание нарастает, при этом наблюдаются значительные флуктуации из-за погодных условий, когда поверхностный слой активно участвует во влагообмене с атмосферой (уровень флуктуаций до 55%). При натурном экспонировании наблюдается значительный разброс при определении механических характеристик, который исследователи часто объясняют погрешностью эксперимента и неоднородностью свойств исследуемых материалов [4, 5]. Не учитывается одна из главных причин наблюдаемых флуктуаций — наличие в экспонируемых образцах различного количества сорбированной влаги [6]. В настоящей работе рассмотрена видоизмененная схема испытаний для исследования кинетики механических характеристик при проведении натурного экспонирования, позволяющая уточнить их изменение и учесть требования Авиационных правил 25.571 и 25.613 [7].

**Экспериментальная часть**

Эпоксидную смолу ЭД-20 отверждали при температуре 295 К в течение 5 суток, затем доотверждали при температуре 353 К в течение 6 часов. Снижение вязкости данной смолы достигалось введением в состав композиции алифатического разбавителя Этал-1, представляющего собой современный аналог традиционных разбавителей ДЭГ-1 и ТЭГ-1, в количестве 10 и 25% от массы смоляной составляющей. В качестве отверждающей системы использовался отвердитель аминного типа Этал-45М [17]. В сочетании со смолой ЭД-20 он обладает в 3 раза большей жизнеспособностью по сравнению с традиционным отвердителем полиэтиленполиамином. Для сравнения была создана четвертая композиция, в которой использовалась эпоксидная смола Этал-247 (таблица 1).

Таблица 1

Обозначение серий эпоксидных полимеров и их состав

|  |  |
| --- | --- |
| Номер серии | Состав эпоксидного полимера |
| 247 | Этал-247 – 100% |
| 10 | ЭД-20 – 90%Алифатический разбавитель Этал-1 – 10% |
| 25 | ЭД-20 – 95%Алифатический разбавитель Этал-1 – 25% |
| 20 | ЭД-20 – 100% |

Исследовалось изменение предела прочности при растяжении (далее предел прочности) четырех серий (10, 20, 25, 247) образцов эпоксидных полимеров (таблица 1) при натурном экспонировании на открытой площадке Геленджикского центра климатических испытаний им. Г.В. Акимова. Для измерения использовалась испытательная машина Zwick/Roell Z100. Измерения образцов в виде лопаток длиной 150 мм, шириной 10 мм и толщиной 3,5 мм проводили по ГОСТ 11262-80. Предел прочности измерялся в трех состояниях:

* после кондиционирования по ГОСТ 12423-2013,
* после сушки до стабилизации массы при 60°С,
* после увлажнения до стабилизации массы при 60°С и относительной влажности 98 ±2%.

Схема испытаний предусматривает измерение 10 идентичных образцов для получения точки на кинетической кривой. Значение предела прочности измеряется один раз в 3 месяца в течение года. Всего для получения кинетических зависимостей предела прочности каждой серии образцов в трех состояниях предусмотрено 150 образцов, общее количество образцов в эксперименте составляет 600 шт. При постановке образцов на испытания, а также после снятия образцов с экспонирования проводится контроль массы для определения степени влагосодержания. Математическая обработка результатов механических испытаний проведена по ГОСТ 14359-69. При определении доверительных интервалов использовался уровень надежности 0,95. В настоящей работе приведены результаты измерений в исходном состоянии, а также после 3 и 6 месяцев натурного экспонирования.

**Результаты и обсуждение**

Изменение механической характеристики в процессе натурного экспонирования общепринято получать следующим образом [4]:

|  |  |
| --- | --- |
| $∆σ=σ\_{ИСХ}-σ\_{ЭКСП}$, | (1) |

где $σ\_{ИСХ}$ — значение механической характеристики в исходном состоянии, полученное после проведения кондиционирования по ГОСТ 12423-2013, $σ\_{ЭКСП}$ — значением механической характеристики после натурного экспонирования, также полученное после проведения кондиционирования по ГОСТ 12423-2013.

При этом не учитывается различие во влагосодержании образцов в процессе натурного экспонирования, так как за время кондиционирования, предусмотренного указанным стандартом, влага полностью не удаляется из объема образцов.

Изменение механической характеристики полимерного образца в процессе длительного климатического экспонирования предлагается рассматривать как сумму трех слагаемых:

|  |  |
| --- | --- |
| $∆σ=∆σ\_{К}+∆σ\_{В}+∆σ\_{С}$, | (2) |

где $∆σ\_{К}$ — слагаемое, обусловленное необратимым влиянием климатических факторов, $∆σ\_{В}$ — слагаемое, показывающее обратимое влияние сорбированной влаги, $∆σ\_{С}$ — слагаемое, учитывающее различие влияние влаги на механическую характеристику до и после экспонирования, $∆σ$ — общее изменение механической характеристики.

Величина $∆σ\_{В}$, показывающая обратимое влияние влаги, определяется как разность между значением механической характеристики в исходном состоянии после сушки и в исходном состоянии после увлажнения (исключение влияния климатического воздействия) (рис. 1).



Рис. 1 – Изменение механических свойств полимерных материалов при климатическом старении; 1 — после увлажнения, 2 — после сушки, 3 — кондиционирование по
ГОСТ 12423-2013 (описание обозначений в тексте).

Величина $∆σ\_{К}$, определяющая необратимое воздействие климата, определяется при исключении воздействия сорбированной влаги, и может быть задана как разность между значением механической характеристики в исходном состоянии после сушки и после натурного экспонирования после сушки (рис. 1).

Общее изменение механической характеристики $∆σ$ определяется как разность между значением в исходном состоянии после сушки и после натурного экспонирования после увлажнения (рис. 1).

Величину $∆σ\_{С}$ можно охарактеризовать как степень различия изменения механической характеристики после сушки и увлажнения до и после натурного экспонирования.

Такой подход позволит отделить необратимые изменения в исследуемых материалах при натурном климатическом экспонировании, от обратимых изменений, обусловленных воздействием сорбированной влаги.

На рис. 2 приведены результаты измерения предела прочности при растяжении для 4 серий эпоксидных полимеров. Доверительные интервалы составляют 4,0–5,5% от измеряемых значений, что меньше наблюдаемых эффектов снижения предела прочности при растяжении, и на диаграммах для простоты не указаны.

|  |  |
| --- | --- |
| *а)* | *б)* |
| *в)* | *г)* |

Рис. 2 – Изменение механических свойств эпоксидных полимеров серии 10 (а), 20 (б), 25 (в), 247 (г) при климатическом старении; 1 – измерение после увлажнения, 2 – измерение после сушки, 3 – измерение после кондиционирования по ГОСТ 12423-2013

Обращает на себя внимание различие в степени пластификации для различных серий образцов в исходном состоянии. При натурном экспонировании различие в величине предела прочности после увлажнения и сушки изменяется у трех серий (10, 20, 25), сохраняясь только у серии 247, что говорит о высокой степени гомогенности этого состава (таблица 2).

Таблица 2

Изменение различия в величине предела прочности после увлажнения и сушки в исходном состоянии и после натурного экспонирования

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Серия | Исходные образцы | 6 месяцев экспонирования |
| МПа | % | МПа | % |
| 10 | 17,2 | 31 | 20,5 | 37 |
| 20 | 6,4 | 12 | 10,4 | 19 |
| 25 | 15,2 | 27 | 18,8 | 34 |
| 247 | 13,2 | 36 | 12,9 | 36 |

Кинетика изменения предела прочности после кондиционирования по ГОСТ 12423-2013 показывает немонотонный характер. Это объясняется высокой степенью влагосодержания после 3 месяцев экспонирования и снятия образцов с испытаний в дождливое время года. После 6 месяцев экспонирования и снятия образцов в сухое время года степень влагосодержания уменьшается и наблюдается рост величины предела прочности. Такая закономерность наблюдается на всех 4 исследованных составов. На рис. 3 показаны зависимости пределов прочности от влагосодержания. Наблюдается полная отрицательная корреляция между пределом прочности при растяжении и уровнем влагосодержания.

|  |  |
| --- | --- |
| *а)* | *б)* |
| *в)* | *г)* |

Рис. 3 — Зависимость предела прочности при растяжении образцов эпоксидных составов от влагосодержания для серии 10 (а), 20 (б), 25 (в), 247 (г). ○ – исходное состояние, ∆ – 3 месяца натурного экспонирования,

◇ – 6 месяцев натурного экспонирования

Таблица 3

Изменение предела прочности при растяжении после натурного экспонирования в течение 6 месяцев по результатам прямых измерений и из соотношения (2)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Серияобразцов | $$∆σ$$прямые измерения | $$∆σ$$соотношение (1) | $$∆σ\_{К}$$ | $$∆σ\_{В}$$ |
| 10 | 25,6 | 23,3 | 6,1 | 17,2 |
| 20 | 19,9 | 18,3 | 11,9 | 6,4 |
| 25 | 29,8 | 26,3 | 11,3 | 15 |
| 247 | 15,0 | 16,2 | 3,0 | 13,2 |

В таблице 3 приведены значения изменения предела прочности при растяжении 4 составов эпоксидных полимеров после натурного экспонирования и увлажнения, полученные прямыми измерениями и из соотношения (2). Видно, что для составов 10, 20, 25 расчетные значения меньше полученных при прямых измерениях на 8-12%, а для состава 247 — больше на 10%. Это является прямым доказательством того, что у составов 10, 20, 25 после натурного экспонирования увеличивается влияние влаги на предел прочности при растяжении ($∆σ\_{С}>0$), а у состава 247 влияние влаги на предел прочности при растяжении после натурного экспонирования уменьшается (($∆σ\_{С}>0$).

**Выводы**

1. Исследовано изменение прочности при растяжении эпоксидных полимеров 4 составов при натурном экспонировании в Геленджике в трех состояниях: после кондиционирования по ГОСТ 12423-2013, после сушки до стабилизации массы при 60°С, после увлажнения до стабилизации массы при 60°С и относительной влажности 98 ±2%.
2. Выявлена неодинаковая степень изменения предела прочности, измеренного после увлажнения и сушки после натурного экспонирования, для разных составов эпоксидных полимеров.
3. Показан немонотонный характер изменения предела прочности при растяжении в процессе натурного экспонирования, обусловленный различным уровнем влагосодержания, для всех серий эпоксидных полимеров.
4. Измерены и определены обратимые изменения предела прочности, обусловленные действием сорбированной влаги, и необратимые изменения, обусловленные совокупным воздействием остальных климатических факторов.

Литература

1. Старцев О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате. Диссертация в форме научного доклада. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 1990. 80 с.

2. Старцев В.О. Градиент прочности по толщине углепластика после длительного экспонирования в морском климате. // Механика композитных материалов. 2016. Т. 52, № 2. С. 249–256.

3. Vodicka R. Environmental Exposure of Boron-Epoxy Composite Material. DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000. С. 15.

4. Ефимов В.А. и др. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // Труды ВИАМ. 2013. № 1.

5. Кириллов В.Н. и др. Методические особенности проведения и обработки результатов климатических испытаний полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2013. № 1. С. 37–41.

6. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. Механические свойства и влагостойкость ПКМ с повреждениями // Авиационные материалы и технологии. 2015. № S1. С. 49–55.

7. Авиационные правила. Часть 25. 2014.