

УДК 620.1

Е.Н. Каблов¹, В.О. Старцев¹**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КЛИМАТА
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПО ДАННЫМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ
И ЗАРУБЕЖНЫХ ИСТОЧНИКОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58

Проведен системный анализ изменения механических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) при натурных климатических испытаниях на основе отечественных и зарубежных источников. Проанализировано изменение свойств 3258 наборов образцов после экспонирования в 7 климатических зонах со сроками экспонирования от 0,5 до 23 лет. Рассмотрены количественные критерии ранжирования агрессивности климатических зон, чувствительности механических показателей к климатическому воздействию, оптимальных сроков экспонирования при проведении климатических испытаний. Предложены практические количественные выводы для использования при экспресс-оценках ожидаемых эффектов изменения наиболее распространенных деформационно-прочностных показателей ПКМ с учетом типа материала, измеряемого механического показателя, продолжительности и климатических условий экспонирования.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, климатическое старение, механические свойства, сохраняемость, статистический анализ.

Е.Н. Каблов¹, В.О. Старцев¹**SYSTEMATICAL ANALYSIS OF THE CLIMATICS INFLUENCE
ON MECHANICAL PROPERTIES
OF THE POLYMER COMPOSITE MATERIALS
BASED ON DOMESTIC AND FOREIGN SOURCES (review)**

The systematical analysis of changes in mechanical properties of polymer composite materials (PCM) was performed during full-scale tests based on domestic and foreign sources. The change in the properties of 3258 sets of samples were analyzed after exposure in 7 climatic regions from 0.5 up to 23 years. The quantitative criteria for ranging of climatic zones aggressivity, susceptibility of mechanical characteristics to climatic effect, optimal term of exposure during climatic tests were reviewed. The practical quantitative conclusions were proposed for use in express estimating expected changes in the most widespread mechanical properties of PCM, with respect to material type, mechanical property, duration and climatic conditions of exposure.

Keywords: polymer composite materials, climatic aging, mechanical properties, persistence, statistical analysis.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Сведения об изменении механических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного назначения в реальных условиях эксплуатации представляют большой интерес для специалистов различного профиля [1–6]. Проблемы эксплуатационной стойкости и стойкости к климатическим воздействиям ПКМ обсуждаются многими зарубежными и отечественными авторами [1, 3–10]. Анализ научно-технической литературы показывает, что основной объем информации о стойкости ПКМ к агрессивным воздействи-

ям получен после выдержки образцов в климатических камерах при использовании стационарных или циклических термовлажностных режимов. Характерные примеры таких исследований представлены в работе [11]. В более редких случаях выполнены ускоренные испытания, в которых кроме температуры и влажности используется УФ-излучение, моделирующее воздействие солнечной радиации [1, 3, 7–12].

Авторы ряда научно-технических литературных обзоров показывают, что результаты ускоренных испытаний в климатических камерах и

аппаратах искусственной погоды часто отличаются от результатов натуральных испытаний из-за различий в механизмах старения [7–12]. Поэтому наибольшую ценность представляют результаты исследований механических свойств ПКМ после экспонирования образцов в открытых климатических условиях. Объем натуральных климатических испытаний значительно уступает объему имитационных лабораторных испытаний, однако достаточен для получения некоторых обобщающих выводов, если проанализировать доступные данные, опубликованные за последние 20–30 лет.

Часто выводы и заключения о стойкости конкретного исследованного материала, экспонированного непродолжительное время в одной-двух климатических зонах, распространяются на целый класс подобных материалов для различных климатических условий на основании сравнения полученных результатов с подобными одиночными результатами других авторов. Очевидно, что достоверность выводов существенно возрастет, если сопоставление будет опираться на большой массив аналогичных экспериментальных данных, полученных разными авторами для разных материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18. «Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах» по комплексной проблеме 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.») [13].

Анализ научно-технических литературных данных

В данном обзоре систематизированы результаты измерения механических свойств ПКМ отечественного и зарубежного производства после экспонирования в открытых условиях различных климатических зон [14–53]. Общая характеристика проанализированной выборки представлена в табл. 1. Для рассмотрения выбраны композиты на основе полимерных матриц и стеклянных, углеродных, органических и гибридных волокнистых наполнителей с разнообразными схемами армирования. Рассмотрено 3258 наборов ПКМ, экспонированных в условиях 7 климатических зон в течение от 0,5 до 23 лет. Из общего количества ПКМ чаще всего испытывали углепластики (>40%) и стеклопластики (~36%), реже изучали органопластики (~19%). Но даже для менее всего изученных боропластиков, базальтопластиков и гибридных ПКМ (4,5%) 147 наборов образцов являются достаточным количеством для получения обобщающей информации [17, 23, 47, 48, 51].

Из данных табл. 1 следует, что чаще всего ПКМ экспонировали в теплом влажном (Батуми,

Сочи), очень холодном (Якутск), умеренно холодном (Москва) и умеренно теплом (Геленджик) климате. На долю проверки климатического воздействия этих четырех зон приходится 89% всех изученных ПКМ.

Для оценки климатического воздействия на механические свойства ПКМ определяли пределы прочности и модули упругости при изгибе, сжатии, растяжении, межслойном сдвиге. Самым распространенным методом испытаний оказался трехточечный изгиб по ГОСТ 4648, ГОСТ 25.604, ASTM D790, ISO 178, DIN 53452, с помощью которого изучена половина всех экспонированных наборов образцов ПКМ (табл. 1). Более чем в 60% случаев механические показатели ПКМ после различного времени климатического воздействия определены при комнатной температуре, в 33,3% случаев – при повышенных температурах (табл. 1). Но даже 5,1% измерений, выполненных при низких температурах, составляют 166 вариантов. Такого количества достаточно для выявления общих закономерностей изменения механических свойств ПКМ в широком интервале температур.

На рис. 1 показаны гистограммы распределения сохраняемости механических показателей 3258 наборов ПКМ по данным работ [14–53] после климатических испытаний без разделения на климатические зоны, продолжительность экспонирования и измеряемые характеристики. Использован обобщенный показатель – относительный коэффициент сохраняемости $k_R = (R_t/R_0)$, где R_t – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_t, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b), межслойном сдвиге (τ, G), измеренные после различных сроков экспонирования; R_0 – исходные значения соответствующих показателей. Оказалось, что из 3258 наборов образцов почти в 30% случаев изменение показателя k_R находится в пределах 0,9–1, т. е. не превышает 10% от исходных значений. Вероятность более значительного снижения уровня механических показателей уменьшается по закону, близкому к закону нормального распределения. Вид гистограмм распределения изменения показателя k_R , измеренного при комнатной, повышенных и низких температурах, как показано на рис. 1, изменяется незначительно.

Важным результатом анализа данных, представленных на рис. 1, является выявление более 30% случаев $k_R > 1$, т. е. улучшения механических показателей после пребывания ПКМ в открытых климатических условиях [14, 19–21, 23, 26, 29, 30, 39–41, 44, 47–52]. Авторы многих публикаций не заостряют на этом внимания, не анализируют и даже не комментируют причины возрастания k_R [14, 40, 47, 48, 50, 51]. Более ценными являются публикации, в которых рассматриваются причины улучшения механических свойств ПКМ. В большинстве случаев увеличение $k_R > 1$ объясняется эффектами доотверждения полимерной матрицы [19, 20, 23, 28, 29, 49, 50, 53].

Таблица 1

**Общие сведения об изучении механических свойств ПКМ
после экспонирования в натурных климатических условиях***

Сведения о ПКМ	Значения статистических показателей						
	Углепластики	Стеклопластики	Органопластики	Другие ПКМ	Всего		
Количество наборов изученных ПКМ, шт. (%)	1319 (40,5)	1163 (35,7)	629 (19,3)	147 (4,5)	3258 (100)		
Количество ПКМ отечественных и зарубежных марок, %	ПКМ производства СССР и РФ			Зарубежные ПКМ			
	153			49			
Количество ПКМ, экспонированных в разных климатических районах, %	Очень холодный	Умеренно холодный	Умеренный	Умеренно теплый	Теплый влажный	Тропическая зона	Высокогорный рельеф
	25,1	18,2	8,1	19,3	26,6	2,2	0,5
Количество ПКМ, испытанных разными способами нагружения, %	Изгиб	Сжатие	Растяжение		Межслойный сдвиг		
	49,5	25,6	20,8		4,0		
Количество ПКМ, испытанных при разных температурах, %	При комнатной температуре			При повышенных температурах			При низких температурах
	61,6			33,3			5,1
Количество ПКМ, испытанных после разных сроков экспонирования, %	0,5–1 год	1,5–2 года	3–4 года	5–7 лет	8–10 лет	11–18 лет	22–23 года
	32,8	11,6	27,2	20,6	3,9	3,7	0,2
Количество ПКМ, ухудшивших показатели при экспонировании, %	Для всех температур		При комнатной температуре		При повышенных температурах		
	69		68		69		
Количество ПКМ, улучшивших показатели при экспонировании, %	Для всех температур		При комнатной температуре		При повышенных температурах		
	31		32		31		

* В этой и следующих таблицах использованы сведения из работ [14–53].

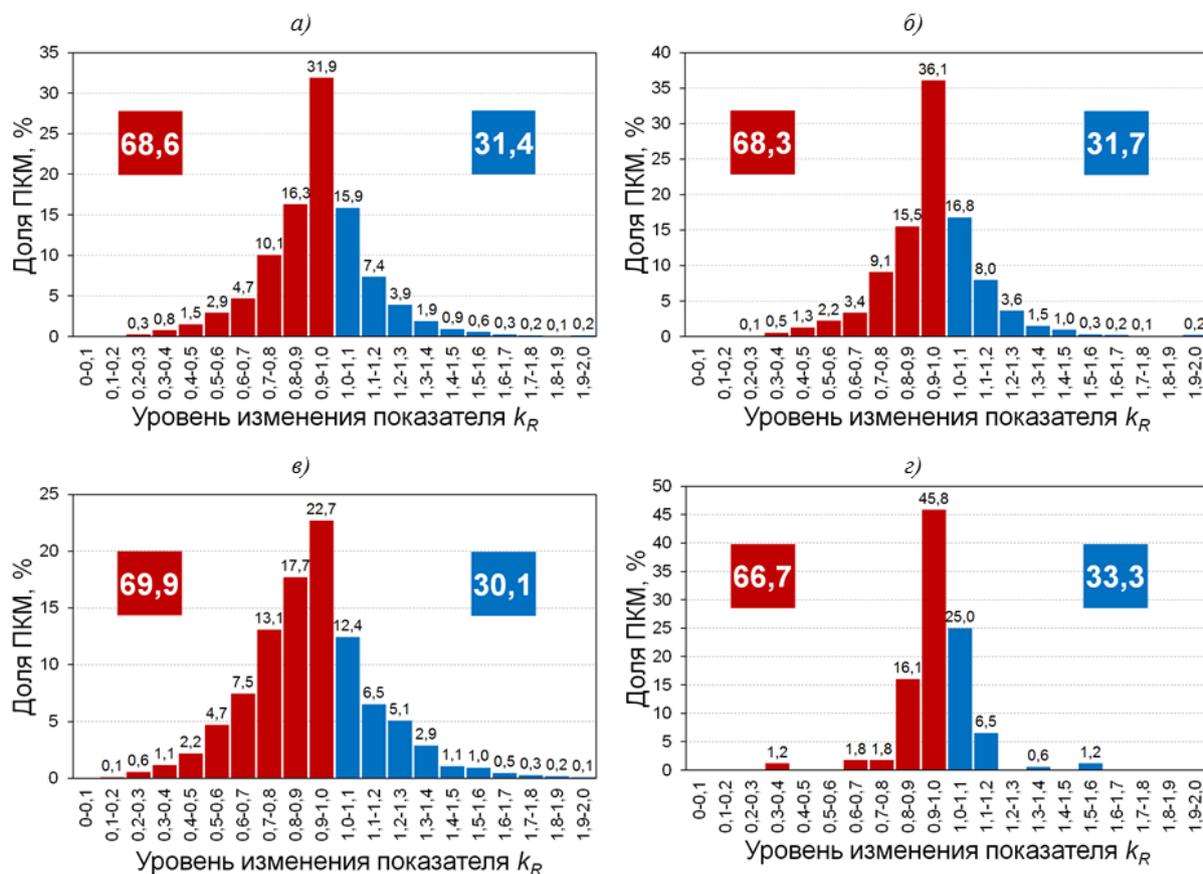


Рис. 1. Гистограммы распределения сохраняемости механических показателей ПКМ после климатических испытаний без разделения на климатические зоны, продолжительность экспонирования и измеряемые характеристики – для всех температур (а), при комнатной температуре (б), при повышенных температурах (в), при низких температурах (г) испытаний

В работах [20, 23, 25, 26, 28, 36, 44, 48, 52] приводятся результаты измерений, доказывающие, что после экспонирования в климатических условиях механические показатели при повышенных температурах имеют более высокий процент возрастания, чем при комнатной температуре. На рис. 2 иллюстрируется причина экстремального увеличения показателя $k_R > 1$ при повышенных температурах. Обычно при доотверждении полимерной матрицы механические показатели R и температура стеклования полимерной матрицы возрастают [7–9]. Если после климатического воздействия смещение нижней границы интервала стеклования полимерной матрицы T_1 достаточно велико, то это заметно увеличивает показатель k_R внутри интервала стеклования (рис. 2).

Имеются примеры работ [40, 41, 53], в которых причиной возрастания $k_R > 1$ считают снижение уровня внутренних напряжений. Возможной причиной увеличения показателя k_R может оказаться релаксация структурной гетерогенности ПКМ, инициированная суточными и сезонными колебаниями температуры и влажности в откры-

тых климатических условиях [8]. В научно-технической литературе подобные эффекты характеризуются термином «физическое старение» [5, 54]. В работе [55] экспериментально установлено, что модули упругости, температурные коэффициенты линейного расширения ПКМ и температура стеклования полимерной матрицы могут релаксировать под воздействием температуры и влажности. Если в пластинах ПКМ после прессования сохраняются внутренние напряжения и не достигнут равновесный свободный объем в объеме полимерной матрицы на границе «полимер–наполнитель», то это может оказаться причиной фиксации заниженных механических показателей ПКМ перед началом климатических испытаний. Такая возможность должна учитываться при анализе причин возрастания $k_R > 1$ для ПКМ в процессе климатического экспонирования образцов. Можно указать еще несколько возможных причин возрастания k_R .

В зависимости от химического состава полимерных матриц, типов армирующих наполнителей, схем укладки, технологических режимов

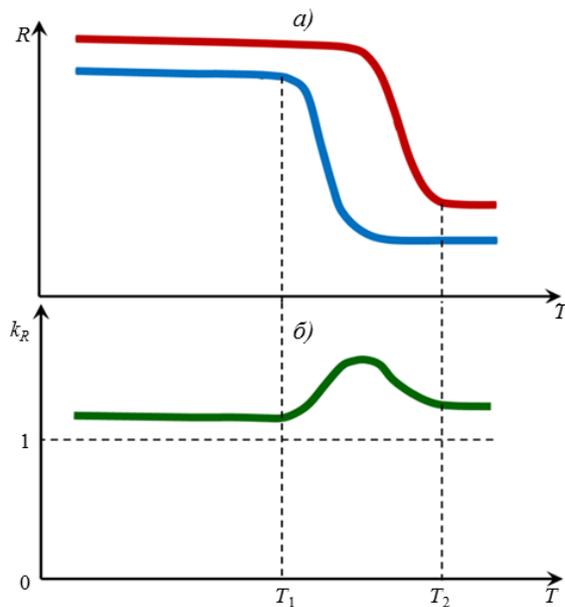


Рис. 2. Схематическое изображение температурных зависимостей показателей R (а) и k_R (б) ПКМ в исходном состоянии (—) и после доотверждения (—) полимерной матрицы в открытых климатических условиях (T_1 и T_2 – нижняя и верхняя границы интервала стеклования полимерной матрицы)

изготовления и других факторов современные ПКМ способны сорбировать от 0,5 до 5% влаги [4, 9, 11, 25, 29]. Присутствие влаги даже в таких незначительных количествах оказывает заметное пластифицирующее воздействие на полимерные матрицы ПКМ и понижает их деформационно-прочностные показатели. В многочисленных научно-технических публикациях проанализированы зависимости пределов прочности, модулей упругости, температуры стеклования полимерных матриц от количества сорбированной влаги в стационарных и переменных термовлажностных условиях [1, 3, 4, 6, 9, 23, 25, 26, 29, 40, 44, 45, 54]. Однако при оценке изменений механических показателей ПКМ, экспонированных в климатических условиях, влагосодержание обычно не учитывается [12, 14–18, 21, 22, 24, 36–50]. Если в исходных образцах ПКМ сохранялось достаточно большое количество сорбированной влаги, а при климатическом экспонировании в периоды пониженной относительной влажности и при нагревах на солнце влагосодержание уменьшалось [9, 11, 23, 25, 26, 29, 45], то будет обнаружен рост показателей $k_R > 1$, обусловленный обратимым пластифицирующим воздействием влаги.

При выполнении измерения механических свойств возможны ошибки, обусловленные приготовлением образцов. Если направление вырезки образцов отклоняется даже на несколько градусов от направления армирования волокон, то это может стать причиной увеличения механического показателя – например, при определении предела

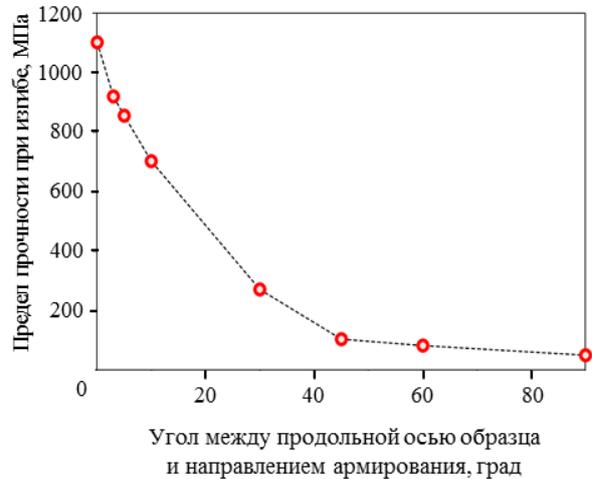


Рис. 3. Зависимость предела прочности при изгибе однонаправленного углепластика КМКУ-3.150.Э0,1.45 от угла между продольной осью образца и направлением армирования

прочности или модуля упругости при растяжении перпендикулярно армированию [43].

Для подтверждения значимости этой ошибки выполнены измерения предела прочности при изгибе σ_b углепластика КМКУ-3.150.Э0,1.45 на основе углеродной ленты Элур-П и эпоксидного связующего ВСК-14-3 [56]. Чтобы проиллюстрировать анизотропию механических свойств этого однонаправленного углепластика, показатель σ_b измеряли для образцов размером $100 \times 15 \times 2$ мм, которые были вырезаны из плиты под разными углами к направлению армирования. Результаты измерений показаны на рис. 3. Из измерений следует, что если исходные образцы вырезаны с ошибкой ± 3 град между продольной осью образца и направлением армирования, то показатель σ_b будет определен с ошибкой 16%. Поэтому при оценке климатического воздействия необходимо обеспечивать точное соответствие оси образца с направлением армирования композита или использовать образцы, вырезанные под углами, близкими к 90 град, при которых подобные отклонения влияют на величину измеряемого показателя незначительно.

При анализе научно-технических литературных данных выясняется, что в некоторых случаях авторы считают доказанным эффектом возрастание усредненных значений механических показателей в широкой полосе разброса для параллельных образцов. Например, в работе [49] после 42 мес климатического старения пултрузионного стеклопластика отмечается увеличение предела прочности и модуля упругости при растяжении на 15%, а

полоса разбросов этих показателей превышает 20%. Поэтому необходимо тщательно анализировать и дополнительно проверять достоверность каждого случая увеличения показателя $k_R > 1$, чтобы избежать ошибок в интерпретации механизмов климатического воздействия на свойства ПКМ [55].

Рассмотрим, как изменяется распределение сохраняемости механических показателей ПКМ после экспонирования в различных климатических зонах. На рис. 4 показан пример гистограмм распределения показателя k_R для всех измеренных механических показателей ПКМ после экспонирования в зоне теплого влажного климата.

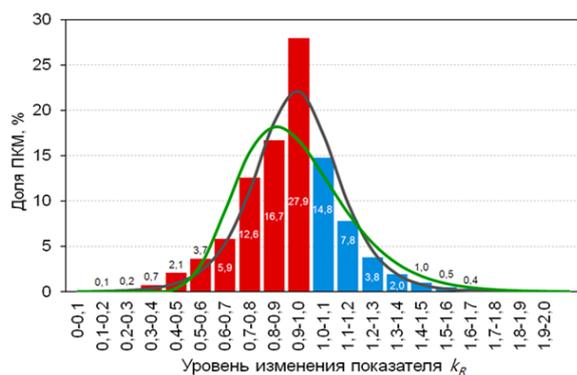


Рис. 4. Аппроксимация гистограмм распределения показателя k_R для ПКМ после экспонирования в зоне теплого влажного климата функциями нормального (—) и логнормального распределений (—)

Гистограммы распределения сохраняемости обобщенного показателя k_R проанализированы с использованием нормального и логнормального распределения.

Нормальное распределение является распространенной моделью для описания процессов, при которых действует большое количество независимых случайных величин. Если считать, что климатические показатели изменяют механические показатели ПКМ без взаимного влияния, то плотность вероятности нормально распределенной величины $x=k_R$ с параметрами смещения μ и масштаба σ имеет вид:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

Однако в ряде работ по исследованиям климатического старения ПКМ отмечено проявление синергизма, при котором воздействие температуры, влажности, интенсивности солнечной радиации и других значимых климатических факторов не является аддитивным [9, 57]. Поэтому целесообразно использовать представление о мультипликативном взаимодействии агрессивных факторов, при котором каждый новый элементарный эффект деструкции, пластификации, структурной релаксации, доотверждения зависит от состояния системы, сформированного переменными факторами. В этом случае при статистической обработке крупного массива данных по изменению показателя k_R в зависимости от условий и продолжительности климатического экспонирования, типа материала, измеряемого прочностного показателя предполагали, что распределение сохраняемости механических показателей ПКМ правильнее характеризовать несимметричным логнормальным распределением

$$p(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2)$$

чтобы точнее оценить наиболее вероятные уровни сохраняемости механических показателей ПКМ после климатических воздействий. Центр симметричного распределения, который соответствует максимальной высоте функции (1) определяется параметром μ . При использовании выражения (2) центр распределения определяется модой $e^{(\mu-\sigma^2)}$.

Распределение показателя k_R при объединении всех результатов выполненных измерений (растяжение, сжатие, изгиб, межслойный сдвиг, кручение) [14–53] после экспонирования в различных климатических условиях представлено в табл. 2.

По данным табл. 2, общеизвестные представления об увеличении агрессивности внешней

Таблица 2

Распределение показателя k_R для ПКМ после экспонирования в типовых климатических зонах

Тип климата	Распределение показателя k_R для всех сроков экспонирования, %							Мода*, %
	<0,6	0,6–0,8	0,8–0,9	0,9–1,0	1,0–1,1	1,1–1,2	>1,2	
Все типы климата	5,5	14,8	16,3	31,9	15,8	7,4	8,3	95/87
Очень холодный	4,6	13,2	15,8	34,9	18,2	6,4	6,9	96/89
Умеренно холодный	5,8	15,1	18,3	28,3	15,1	9,0	8,4	96/87
Умеренный	6,8	18,5	16,7	27,9	14,8	7,8	7,5	93/86
Умеренно теплый	7,6	13,1	16,4	37,5	12,8	5,7	9,9	94/84
Теплый влажный	8,8	11,5	21,7	24,9	19,8	7,8	5,5	93/84
Тропический	15,0	15,3	24,1	25,1	15,2	4,2	1,1	92/80

* Здесь и в других таблицах в числителе указано наиболее вероятное значение показателя k_R для нормального распределения (1), в знаменателе – наиболее вероятное значение показателя k_R для логнормального распределения (2).

среды для ПКМ при переходе от очень холодного к тропическому климату [2, 4, 6–9, 21, 23] получают конкретную количественную оценку. Например, общее число случаев изменения показателя k_R от 1,0 до 0,8 после экспонирования в открытых климатических условиях изменяется незначительно – с 51% (очень холодный климат) до 49,2% (тропический климат). Существенные различия обнаруживаются для значений $k_R < 0,6$: имеется лишь 4,6% ПКМ, испытанных после воздействия очень холодного климата, по сравнению с 15% аналогичных материалов, экспонированных в условиях тропиков. Для выбранного диапазона изменений k_R можно утверждать, что вероятность ухудшения механических показателей ПКМ в тропическом климате в 3,3 раза выше, чем после экспонирования в очень холодном климате. При этом смещение максимума плотности распределения (1) при переходе от очень холодного к тропическому климату оказалось несущественным (4%), но снизилось на 9% (с 89% до 80%) – для логнормального распределения (2).

Рассмотрим чувствительность механических показателей ПКМ к климатическим воздействиям. В табл. 3 представлены обобщенные результаты сохраняемости различных механических показателей ПКМ при объединении результатов испытаний по всем классам ПКМ и всем срокам экспонирования без разделения на климатические зоны [14–53].

Аппроксимация гистограмм распределения показателя k_R функциями (1) и (2) показала, что самым стабильным механическим показателем является модуль упругости при изгибе, наиболее вероятное значение которого остается на исходном уровне. Модуль упругости при растяжении также проявляет высокую стабильность к климатическим воздействиям, но распределение (2) дает оценку наиболее вероятного значения этого показателя для экспонированных ПКМ на уровне 91% (табл. 3).

Наибольшие изменения обнаружены для пределов прочности при изгибе и сдвиге ПКМ. По данным табл. 3, наиболее вероятное уменьшение значений этих показателей составляет 17–18%. Можно сделать вывод, что физико-химические эффекты климатического старения полимерных матриц ПКМ наилучшим образом выявляются при сдвиговых и изгибных нагрузках образцов.

Влияние продолжительности экспонирования на распределение показателя k_R для ПКМ при объединении результатов испытаний в различных климатических зонах [14–53] прослеживается в табл. 4. Результат очевиден, однако представляет интерес количественная оценка большого массива экспериментальных результатов. Наиболее вероятное значение показателя k_R для ПКМ, определенное распределением (2), изменяется от 94% после 0,5 лет экспонирования до 77% после 10 лет испытаний. Немногочисленные доступные данные по результатам 11–23 лет выдержки (86 наборов) позволяют дать оценку сохраняемости механических свойств на уровне 71%.

В табл. 5 помещена обобщенная информация, позволяющая оценить климатическую стабильность основных классов ПКМ в зависимости от продолжительности экспонирования. После любых сроков испытаний (от 1 до 10 и более лет) углепластики демонстрируют наивысшую стабильность механических показателей. Например, после 10 лет климатического воздействия наиболее вероятное значение показателя k_R углепластиков снизилось на 13%, тогда как для стеклопластиков аналогичное уменьшение составило 27%. Особенно заметно преимущество углепластиков проявилось при $k_R < 0,8$. После 10 лет экспонирования выявлен 21% случаев, при которых у углепластиков $k_R < 0,8$, а в стеклопластиках это происходит в 46% случаев. Органопластики по своей стабильности лишь немного уступают углепластикам (табл. 5).

Таблица 3

Распределение сохраняемости свойств ПКМ по изменениям различных механических показателей

Механические показатели*	Распределение показателя k_R для всех сроков экспонирования, %					Мода, %
	<0,6	0,6–0,8	0,8–1,0	1,0–1,2	>1,2	
Все показатели	5,5	14,8	48,2	23,2	8,3	95/87
Предел прочности при растяжении	3,2	15,9	62,4	17,4	1,1	91/87
Предел прочности при сжатии	5,0	22,8	42,0	17,6	12,6	95/86
Предел прочности при изгибе	8,3	15,0	47,5	19,9	9,3	93/82
Предел прочности при сдвиге	6,4	11,6	39,6	35,5	6,9	95/83
Модуль упругости при растяжении	6,1	3,8	53,1	36,2	0,8	97/91
Модуль упругости при изгибе	0,3	5,1	52,3	33,2	9,1	101/98

*Определено при объединении результатов испытаний различной продолжительности во всех климатических зонах.

**Влияние продолжительности экспонирования
на распределение показателя k_R без разделения на классы ПКМ**

Продолжительность экспонирования ПКМ в климатических условиях, лет	Распределение показателя k_R для всех сроков экспонирования, %								Мода, %
	<0,5	0,5–0,7	0,7–0,8	0,8–0,9	0,9–1,0	1,0–1,1	1,1–1,2	>1,2	
За все сроки	2,9	8,7	10,9	16,4	28,2	15,6	8,0	9,3	95/87
0,5	0	0	5,1	6,9	16,2	32,8	23,5	15,5	100/94
1	1,9	8,2	8,4	16,4	30,2	17	10,1	7,8	97/90
2	3,2	5,4	10,1	18	32,4	14,4	6,1	11,6	96/89
3	3,3	10,8	14	18,9	25,4	13,7	4,6	9,3	92/83
5	3,8	11,1	12,7	16	20	14,3	9,6	12,5	94/84
6–8	8,4	8,3	6,3	22,9	31,3	12,5	10,3	0	90/80
10	10	22	10	8	26	14	4	6	87/77
11–23*	11	28	22	14	18	7	0	0	85/71

* Определено по результатам испытаний 86 наборов ПКМ.

Несмотря на большой объем доступной информации только для двух классов ПКМ (стеклопластики и углепластики), имеется достаточное количество сведений, позволяющее дать достоверную оценку кинетике изменения пределов прочности при изгибе, растяжении и сжатии после экспонирования в климатических условиях. Результаты проведенного анализа представлены в табл. 6 и 7.

Сведения об изменении пределов прочности при изгибе σ_b , растяжении σ_t и сжатии σ_c , приведенные в табл. 6 и 7, подтверждают и конкретизируют общий результат (табл. 5) о заметном превышении климатической стойкости углепластиков над стеклопластиков. Все три прочностных показателя углепластиков после 10 лет климатического воздействия уменьшаются на 12–13%,

Таблица 5

**Влияние продолжительности экспонирования
на распределение показателя k_R различных классов ПКМ**

Вид ПКМ и продолжительность экспонирования* в климатических условиях, лет	Распределение показателя k_R , %					Мода, %	
	<0,6	0,6–0,8	0,8–1,0	1,0–1,2	>1,2		
Углепластики	За все сроки	4,4	10,8	57,0	22,8	5,0	95/89
	1	3,2	7,1	61,7	25,5	2,5	97/93
	2	4,1	8,2	58,1	26,0	3,6	94/91
	3	5,0	9,6	54,4	26,3	4,7	93/91
	5	4,9	12,9	51,2	26,4	4,6	96/89
	10 и более	5,0	16,0	53,0	22,8	3,2	95/87
Стеклопластики	За все сроки	7,2	18,7	35,7	24,6	13,8	96/85
	1	3,1	15,1	38,3	29,3	14,2	99/91
	2	2,5	12,6	44,3	16,4	24,2	99/88
	3	10,1	20,3	40,9	14,1	14,6	92/88
	5	14,9	24,6	30,1	20,0	10,4	92/77
	10 и более	16,2	29,6	35,6	19,7	8,9	86/73
Органопластики	За все сроки	5,4	16,1	53,8	21,4	3,3	91/86
	1	1,1	11,8	65,4	17,3	4,4	94/90
	2	2,8	13,2	62,2	17,2	4,6	90/89
	3	3,7	14,9	61,1	18,4	1,8	92/87
	5	6,6	16,2	58,7	17,1	1,4	92/84
	10	8,2	19,4	56,7	15,7	0	88/82

* Определено при объединении результатов испытаний по всем климатическим зонам.

Таблица 6

**Влияние продолжительности климатического воздействия
на изменение прочности при изгибе, растяжении и сжатии стеклопластиков**

Механические показатели и продолжительность экспонирования в климатических условиях, лет		Распределение показателя k_R , %					Мода, %
		<0,6	0,6–0,8	0,8–1,0	1,0–1,2	>1,2	
Предел прочности при изгибе	1	4,8	15,6	39,8	24,2	15,6	97/88
	3	13,3	18,9	46,9	11,6	9,3	87/76
	5	20,2	32,6	17,9	16,2	13,1	86/69
	10 и более	22,9	22,9	28,6	14,3	11,3	83/62
Предел прочности при растяжении	1	0	0	57,7	32,1	10,1	97/96
	3	0	6,4	63,5	22,0	8,1	91/88
	5	6,3	10,7	62,0	18,8	2,2	85/83
	10 и более	9,2	13,8	61,1	15,9	0	82/79
Предел прочности при сжатии	1	2,5	19,2	30,0	27,5	20,8	103/91
	3	8,2	23,1	27,3	17,1	24,3	98/87
	5	9,6	17,8	48,3	10,9	13,4	99/85
	10 и более	12,2	18,5	35,0	10,0	4,5	87/79

Таблица 7

**Влияние продолжительности климатического воздействия
на изменение прочности при изгибе, растяжении и сжатии углепластиков**

Механические показатели и продолжительность экспонирования в климатических условиях, лет		Распределение показателя k_R , %					Мода, %
		<0,6	0,6–0,8	0,8–1,0	1,0–1,2	>1,2	
Предел прочности при изгибе	1	2,8	9,5	54,2	21,9	11,6	94/92
	3	4,9	11,0	55,6	22,0	6,5	93/92
	5	5,0	13,2	60,5	16,3	5,0	99/91
	10 и более	8,8	17,3	65,6	8,3	0	92/88
Предел прочности при растяжении	1	2,1	5,6	65,3	22,6	4,4	95/92
	3	2,6	7,7	69,3	17,8	2,6	94/90
	5	2,8	9,6	72,5	15,1	0	94/88
	10 и более	6,4	14,2	69,2	10,2	0	90/88
Предел прочности при сжатии	1	2,1	24,2	50,6	18,9	4,2	93/90
	3	6,7	18,7	48,7	17,8	8,1	89/89
	5	8,8	16,2	48,8	18,9	7,3	90/88
	10 и более	10,1	21,4	53,5	12,6	2,4	90/87

тогда как аналогичные показатели прочности при растяжении и сжатии стеклопластиков уменьшаются на 21%. Зависимости σ_b , σ_t , σ_c от времени экспонирования аппроксимируются простыми соотношениями экспоненциального типа с коэффициентами детерминации более 0,9:

$$R_{it} = R_{i0} \exp(-k_i t) + R_{i\infty}, \quad (3)$$

где R_{it} – пределы прочности, измеренные после времени экспонирования t ; R_{i0} – исходные значения соответствующих показателей; $R_{i\infty}$ – пределы прочности ПКМ при $t \rightarrow \infty$; k_i – константы аппроксимации.

С увеличением продолжительности климатического воздействия наибольший эффект ухудшения механических показателей выражен для предела прочности при изгибе стеклопластиков. Уже

после 1 года экспонирования наиболее вероятное уменьшение σ_b составляет 12%, а после 10 лет достигает 38% (табл. 6). Для стеклопластиков число случаев уменьшения σ_b после 10 лет климатических испытаний составляет 45,8%, что почти вдвое превышает аналогичное число для углепластиков (26,1%). Эти выводы соответствуют общей закономерности, выявленной при объединении результатов испытаний различной продолжительности во всех климатических зонах для всех классов ПКМ (табл. 3).

Заключения

Результаты проведенного анализа большого количества выполненных измерений могут быть полезны при экспресс-оценках ожидаемых эффектов изменения наиболее распространенных

деформационно-прочностных показателей ПКМ с учетом типа материала, измеряемого механического показателя, продолжительности и климатических условий экспонирования. Показано, что адекватной моделью изменения относительного коэффициента сохраняемости является смещенное (логнормальное) распределение, а смещение центра распределения является информативной количественной оценкой. Выявлено, что доля ПКМ с коэффициентом сохраняемости $<0,6$ является объективной количественной

характеристикой агрессивности климата. Если результаты измерений прочности или модуля упругости конкретного материала выпадают из общей закономерности, то это является основанием для более детального и внимательного анализа и дополнительных измерений. При постановке задач климатических испытаний ПКМ можно заранее учитывать, что наиболее изменяющимся показателем окажется предел прочности при изгибе, а самым стабильным показателем – модуль упругости при изгибе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kin Y., Sasaki Y. What is Environmental Testing // ESPEC Technology Mag. 1996. No. 1. P. 1–15.
2. Baker A., Dutton S., Kelly D. Composite materials for aircraft structures. 2nd ed. Reston, 2004. 597 p.
3. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.M. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials. NPL Report DEPC MPR 016, 2005. P. 84.
4. Ageing of composites / ed. Martin R. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. 544 p.
5. Tian W., Hodgkin J. Long-Term Aging in a Commercial Aerospace Composite Sample: Chemical and Physical Changes // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 115. P. 2981–2985.
6. Long-term durability of polymeric matrix composites / ed. Pochiraju K.V., Tandon G.A., Schoeppner G.A. Springer, 2012. 677 p.
7. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite materials: 1. Aging mechanisms // Russian Metallurgy (Metally). 2011. No. 10. P. 993–1000.
8. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 2. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and through thickness gradient of properties // Russian Metallurgy (Metally). 2011. No. 10. P. 1001–1007.
9. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // Russian Metallurgy (Metally). 2012. No. 4. P. 323–329.
10. Böer P., Holliday L., Kang T.H.-K. Interaction of environmental factors on fiber-reinforced polymer composites and their inspection and maintenance. A review // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 50. P. 209–208.
11. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2. С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
12. Ribeiro M.C.S., Ferreira A.J.M., Marques A.T. Effect of natural and artificial weathering on the long-term flexural performance of polymer mortars // Mechanics of Composite Materials. 2009. Vol. 45. No. 5. P. 515–526.
13. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
14. Williams J.G. The effects of tropical weathering on glass-reinforced epoxy resins // Composites. 1977. Vol. 8. No. 3. P. 121–200.
15. Pride R.A. Environments effects of composites for aircraft // CTOL Transport Tech. Conf. 1978. P. 239–258.
16. Roylance D., Roylance M. Weathering of fiber-reinforced epoxy composites // Polymer Engineering and Science. 1978. Vol. 18. No. 4. P. 249–254.
17. Stifel P. Effect of long term outdoor exposure on composite materials // 20th Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. St. Louis. MO. USA. 1979. P. 273–274.
18. Старцев О.В., Эскин Э.А., Колесник К.И., Петров А.С., Мелетов В.П. Некоторые особенности изменения физико-механических свойств материала типа ССТФ при старении в условиях влажных субтропиков // Проблемы прочности. 1982. №10. С. 91–96.
19. Startsev O.V., Vapirov Yu.M., Deev I.S., Yartsev V.A., Krivonos V.V., Mitrofanova E.A., Chubarova M.A. The effect of prolonged atmospheric ageing on the properties and structure of carbon plastic // Mechanics of Composite Materials. 1986. No 4. P. 636–642.
20. Вапиров Ю.М. Механизмы старения углепластиков авиационного назначения в условиях теплого влажного климата. ВИАМ, 1989. 268 с.
21. Булманис В.Н. Эксплуатационная устойчивость полимерных волокнистых композитов и изделий в условиях холодного климата. ИФТПС СО АН СССР, 1989. 472 с.
22. Baker D.J. Evaluation of Composite Components on the Bell 206L and Sikorsky S-76 Helicopters. NASA AVSCOM Technical Memorandum 4195. Hampton. Virginia, 1990. P. 35.

23. Старцев О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате: дис. в форме науч. докл. М.: ВИАМ, 1990. 80 с.
24. Bulmanis V.N., Gunyaev G.M., Krivonos V.V. et al. Atmospheric durability of polymer-fiber composites in cold climates // *Mechanics of Composite Materials*. 1991. Vol. 27. No. 6. P. 698–705.
25. Startseva L.T. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics // *Mechanics of Composite Materials*. 1993. Vol. 29. No. 6. P. 840.
26. Startsev O.V. Peculiarities of ageing of aircraft materials in a warm damp climate // *Polymer Yearbook*. Glasgow: Harwood Academic Publishers, 1994. P. 91–110.
27. Baker D.J. Ten-year ground exposure of composite materials used on the Bell model 206L helicopter flight service program. NASA Technical Paper 3468. ARL Technival Report 480. Hampton. Virginia, 1994. P. 54.
28. Vapirov Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 190–194.
29. Startsev O.V., Krotov A.S., Mashinskaya G.P. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: water effect // *International Journal of Polymeric Materials*. 1997. Vol. 37. No. 3–4. P. 161–171.
30. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P. Effect of climatic and radiation ageing on properties of glass fibre reinforced epoxy laminates // *Polymers and Polymer Composites*. 1998. Vol. 6. No. 7. P. 481–488.
31. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer shear strength of polymer composite materials during long term climatic ageing // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. Vol. 63. P. 183–186.
32. Vodichka R., Nelson B., van der Berg J., Chester R. Long-term environmental durability of F/A-18 composite material. Melbourn, Australia: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 1999. P. 18.
33. Vodicka R. Environmental Exposure of Boron-Epoxy Composite Material. DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000. P. 15.
34. Byon O., Kudo A. Weatherability flexural properties of CFRP subjected to accelerated and outdoor exposures // *Composite Science and Technology*. 2001. Vol. 61. P. 1913–1921.
35. Sookay N.K., Klemperer C.J., Verijenko V.E. Environmental testing of advanced epoxy composites // *Composite Structures*. 2003. Vol. 62. P. 429–433.
36. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Матвеевкова Т.Е., Коренькова Т.Г. Влияние последовательного воздействия климатических и эксплуатационных факторов на свойства стеклопластиков // *Авиационная промышленность*. 2004. №1. С. 45–48.
37. Kudo A., Ben G. Estimation of weatherability flexural properties for CFRP subjected to long-term outdoor exposure // 18th International Conference on Composite Materials. 2011. Vol. 27–3. P. 6.
38. Liew Y.S. Durability of fiber reinforced polymer composites under tropical climate. Singapore: Master degree thesis, 2003. 147 p.
39. Nishizaki I., Kishima T., Sasaki I. Deterioration of mechanical properties of pultruded FRP through exposure tests // Third International Conference on Durability & Field Applications of FRP Composites for Construction. 2007. P. 159–166.
40. Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Ракитина В.П., Деев И.С. и др. Исследование влияния тепло-влажностного воздействия на свойства эпоксидных стеклотекстолитов // *Пластические массы*. 2008. №9. С. 14–17.
41. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Влияние условий экспозиции на прочностные свойства полимерных композиционных материалов // 9-я Междунар. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2012». М., 2012. Ч. 2. С. 171–175.
42. Nishizaki I., Sasaki I., Tomiyama T. Outdoor exposure tests of pultruded CFRP plates // Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012). Rome, Italy. 13–15 June, 2012. Paper 11-096. P. 1–8.
43. Sasaki I., Nishizaki I. Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests // Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012), Rome, Italy. 13–15 June, 2012. Paper 11-691. P. 1–8.
44. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.12.2017).
45. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // *Doklady Physical Chemistry*. 2014. Vol. 456. No. 1. P. 77–81.
46. Carra G., Carvelli V. Ageing of pultruded glass fibre reinforced polymer composites exposed to combined environmental agents // *Composite Structures*. 2014. Vol. 108. P. 1019–1026.

47. Блазнов А.Н., Сафин В.Ф., Атысова Е.В., Бабенко Ф.И., Федоров Ю.Ю. Влияние температуры на прочность базальто- и стеклопластиков // Ползуновский вестник. 2014. Т. 2. №4. С. 154–158.
48. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Том 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2015. 270 с.
49. Sousa J.M., Correia J.R., Cabral-Fonseca S. Durability of glass fibre reinforced polymer pultruded profiles: comparison between QUV accelerated exposure and natural weathering in a mediterranean climate // *Experimental Technique*. 2013. Vol. 40. No. 1. P. 207–219.
50. Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T. Durability of pultruded GFPR through ten-year outdoor exposure test // *Polymers*. 2015. Vol. 7. P. 2494–2503.
51. Belec L., Nguyen T.H., Nguyen D.L., Chailan J.F. Comparative effects of humid tropical weathering and artificial ageing on a model composite properties from nano- to macro-scale // *Composites. Part A*. 2015. Vol. 68. No. 1. P. 235–241.
52. Shvedkova A.K., Petrova A.P., Buznik V.M. Climate resistance of composite materials based on adhesive prepregs under Arctic conditions // *Polymer Science. Series D*. 2016. Vol. 9. No. 2. P. 165–171.
53. Николаев Е.В., Барботько С.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №6. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.12.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
54. Harvey J.A. Chemical and physical aging of plastics // *Handbook of environmental degradation of materials*. 2005. P. 153–163.
55. Startsev O.V., Anikhovskaya L.I., Litvinov A.A., Krotov A.S. Increasing the reliability of predicting the properties of polymer composites in hydrothermal aging // *Doklady Chemistry*. 2009. Vol. 428. No. 1. P. 233–237.
56. Dement'eva L.A., Serezhenkov A.A., Bocharova L.I., Anikhovskaya L.I., Lukina N.F. Adhesive composite materials based on glass and carbon fillers // *Polymer Science. Series D*. 2009. Vol. 2. No. 3. P. 157–159.
57. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №12. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.12.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-10-10.