

УДК 539.24

В.О. Старцев<sup>1</sup>, Е.О. Валеви<sup>1</sup>, А.И. Гуляев<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76

*Исследована неоднородность старения четырех марок углепластиков при натурном экспонировании в умеренно теплом климате в течение 75 мес. Изучены характеристики рельефа поверхности на лицевой и оборотной стороне экспонированных образцов. Показано, что центры распределения высот неоднородностей поверхности углепластиков на лицевой стороне образцов больше на 30–85%, чем на оборотной. Выявлены различия в значениях пределов прочности при изгибе в зависимости от приложения нагрузки к лицевой или оборотной стороне образцов.*

**Ключевые слова:** климатическое воздействие, неоднородность старения, профилометрия, предел прочности при изгибе, рельеф поверхности.

V.O. Startsev<sup>1</sup>, E.O. Valevin<sup>1</sup>, A.I. Gulyaev<sup>1</sup>

## THE INFLUENCE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS' SURFACE WEATHERING ON ITS MECHANICAL PROPERTIES

*The difference in weathering of carbon-reinforced plastics on the exposed (front) and shaded (back) side of the samples was studied during the natural exposure in a moderately warm climate for 75 months. Surface profile parameters of the exposed samples were studied on both sides of the samples. Peak and valley height distribution peaks are 30–85% higher on the exposed side compared to the shaded side. The application of static load to the exposed or shaded side of the samples during the exposure resulted in different flexural strength.*

**Keywords:** weathering, weathering conditions, profilometry, flexural strength, surface profile.

<sup>1</sup>Федеральное 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

Углепластики авиационного назначения выделяются из всех полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксисоединений самой высокой стойкостью к воздействию внешней среды [1, 2]. Но даже самые лучшие из них подвержены старению – совокупности обратимых и необратимых превращений, происходящих под воздействием агрессивных внешних факторов (температуры, влажности, солнечной радиации, механических напряжений и др.) [3–6].

Если обозначить пределы прочности и модули упругости ПКМ в виде обобщенного показателя  $R$ , то значения этого показателя чаще всего уменьшаются после экспонирования в открытых климатических условиях [1–6].

При конкурирующем влиянии процессов структурной релаксации, доотверждения эпоксидных матриц, с одной стороны, деструкции и пластификации – с другой, зависимость показателя  $R$  от продолжительности климатических испытаний  $t$  в традиционной форме [2] аппроксимируется кинетическим уравнением

$$R=R_1e^{-at}-R_2e^{-bt}+R_\infty, \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы скорости деструкции и доотверждения;  $R_1$ ,  $R_2$  – предэкспоненциальные множители;  $R_\infty$  – предельное значение показателя  $R$  при продолжительности экспонирования  $t \rightarrow \infty$ .

В другом варианте прогнозирования прочности ПКМ на длительные периоды эксплуатации используется подход [4], при котором для показателя  $R$  используется зависимость

$$R = \eta(1 - e^{-\lambda t}) - \beta \ln(1 + \chi t) + R_\infty, \quad (2)$$

где  $\eta$  и  $\beta$  являются параметрами материала, которые могут быть найдены лабораторными ускоренными методами;  $\lambda$  и  $\chi$  – характеристики материала и внешней среды.

При использовании соотношений (1) и (2) для адекватного прогнозирования показателей  $R$  необходима информация о степени старения ПКМ, которую получают методами динамического механического анализа [7, 8], термомеханики [9], линейной дилатометрии [10], профилометрии [11, 12], влагопереноса [2], колориметрии [13, 14]. Важной закономерностью, рассмотренной в работах [2, 15–17], является ярко выраженная неоднородность старения по толщине плит ПКМ. Многочисленными экспериментами доказано [2], что агрессивные климатические факторы оказывают свое отрицательное воздействие, главным образом, на поверхностный слой экспонируемых образцов. В результате экспонирования в открытых климатических условиях возникает устойчивый градиент показателей свойств по толщине образцов ПКМ.

В качестве примера на рис. 1 показан градиент прочности при межслойном сдвиге  $\tau_z$  органопластика Органит 7Т толщиной 5 мм после 6 лет экспонирования на открытом стенде и под навесом в теплом влажном климате [15].

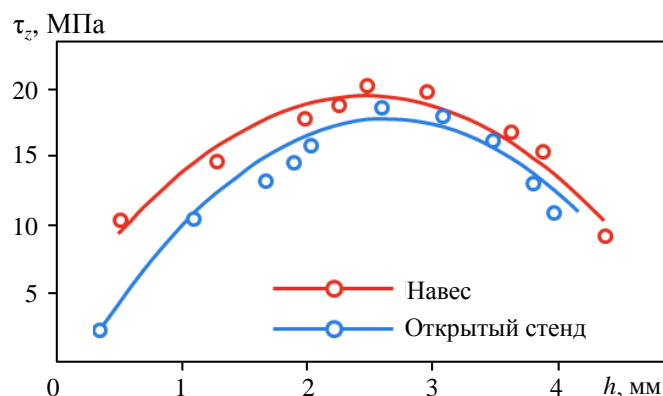


Рис. 1. Предел прочности при межслойном сдвиге на разной глубине от поверхности пластин органопластика Органит 7Т после 6 лет экспонирования на открытом стенде и под навесом в теплом влажном климате [15]

В центральных слоях органопластика измеренная величина предела прочности при межслойном сдвиге не отличается от исходного значения и составляет  $18 \pm 2$  МПа. В поверхностном слое, обращенном к солнцу, показатель  $\tau_z$  уменьшается до 7–8 МПа после 6 лет климатического воздействия на открытом стенде. На тыльной стороне аналогичное уменьшение выражено в меньшей степени ( $\tau_z = 13 \pm 2$  МПа). Подобный градиент  $\tau_z$  определен для стеклопластика на основе связующего ЭДТ-10П после 10 лет экспонирования в теплом влажном климате. В центральных слоях пластин толщиной 8 и 9 мм показатель  $\tau_z$  составляет 34 МПа и уменьшается вдвое в поверхностных слоях [15].

Аналогичный эффект выявлен для плиты углепластика КМУ-9ТК толщиной 13 мм после 10 лет натурной экспозиции в условиях умеренно теплого климата (рис. 2, а) [16]. Для предела прочности при межслойном сжатии  $\tau_m$  обнаружено уменьшение этого

показателя с 42 МПа в срединных слоях плиты до 5 МПа на лицевой стороне и до 8–10 МПа на тыльной стороне. При условном делении плиты на равные по толщине лицевой, центральный и обратный слои наблюдается также существенное различие усредненных значений  $\tau_m$  в этих слоях. Из данных рис. 2, б следует, что средние значения предела прочности при межслойном сжатии  $\bar{\tau}_m$  в лицевом и обратном слоях составляют соответственно 12,6 и 15,5 МПа, т. е. 30 и 37% от среднего значения в центральном слое. Можно предположить, что пределы прочности при растяжении ( $\sigma_t$ ) или сжатии ( $\sigma_c$ ) в тонких слоях углепластика при перемещении от лицевой и обратной сторон к центру изменяются так же, как и предел прочности при межслойном сжатии  $\tau_m$ . Для проверки этого предположения был измерен предел прочности при сжатии  $\sigma_c$  образцов толщиной 3,5 мм, изготовленных из лицевой, центральной и обратной сторон плиты. Принимая значение  $\sigma_c$  равным 100% в центральной области, определено уменьшение значений  $\sigma_c$  на 25% (лицевая сторона) и 14% (обратная сторона). Таким образом, прочностные характеристики слоев углепластика КМУ-9тк, обращенных к солнцу, уменьшились значительно, чем на обратной стороне.

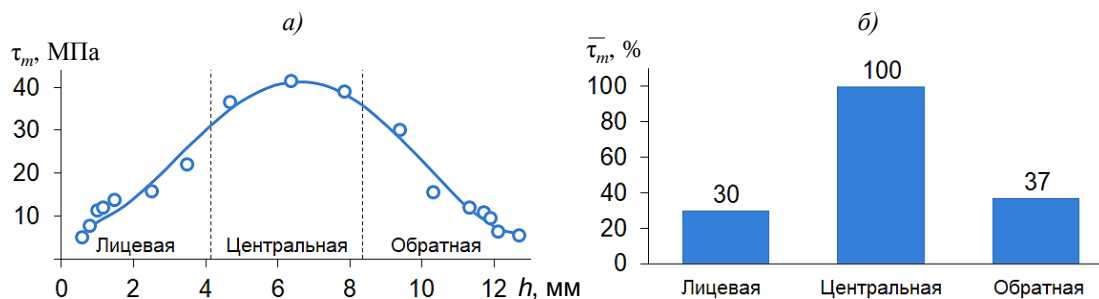


Рис. 2. Градиент (а) и распределение (б) предела прочности при межслойном сжатии панелей из углепластика КМУ-9тк после 10 лет экспозиции в умеренно теплом климате [16]

В работе [18] были исследованы свойства углепластиков КМУ-1п, КМУ-3, КМУ-3лн, КМУ-4 и стеклопластика ВПС-7В, экспонированных в условиях открытого космоса на околоземной орбите в течение от 304 до 1501 сут. Измерены компоненты динамических модулей сдвига и упругости, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура стеклования и микротвердость полимерных матриц этих материалов. Обнаружен отчетливо выраженный градиент измеренных показателей по толщине экспонированных образцов. Методом динамического механического анализа выявлено увеличение температуры стеклования  $T_g$  эпоксидной матрицы 5-211Б углепластика КМУ-3лн со 128 до 150 °С на лицевой (облученной солнцем) стороне. На обратной стороне этого углепластика солнечное облучение отсутствовало, в результате температура  $T_g$  повысилась только до 140 °С. Следовательно, под воздействием УФ-облучения солнца и термоциклов эффект доотверждения связующего больше в лицевом слое образцов. В исходном состоянии углепластика КМУ-4л измерена микротвердость  $H$  его эпоксидной матрицы ЭНФБ, которая составила 31 МПа. После 1024 сут экспонирования вследствие доотверждения показатель увеличился на 14% в средней части пластины и уменьшился на 15% на лицевой стороне из-за деструкции лицевой поверхности. Подобный эффект выявлен и для других углепластиков. Различие в величине показателя  $H$  на лицевой поверхности и в центре пластин составило 30% в углепластике КМУ-1п и 38% в углепластике КМУ-3л [18].

Актуальность исследований неоднородности старения ПКМ подтверждается данными зарубежных авторов [19–23]. Более 40 лет назад были опубликованы результаты подробных исследований пластин стеклопластика толщиной 3,2 мм на основе стекловолокон Dow Corning 801-Eglass и комбинированного эпоксидного связующего

на основе смол DEN438 и EPON828, экспонированных в течение 2 лет в пяти климатических регионах (тропический лес и побережье Панамского канала, Пуэрто-Рико, Аризона, Массачусетс, Австралия). Для исследований применяли методы диффузионного анализа влаги, ИК-Фурье и рамановской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, хроматографии, динамического механического анализа и др. Выявлена доминирующая роль солнечной радиации как фактора, вызывающего процессы деструкции и сшивания в эпоксидной матрице стеклопластика. Атмосферная влага является пластификатором и инициатором гидролиза, причем этот фактор воздействия частично обратим. В сочетании дождя с ветром проявляются эффекты эрозии поверхности. Влага вызывает значительное ухудшение механических свойств стеклопластика из-за активного влияния на стекловолокно, особенно при повышенных напряжениях. С увеличением времени экспонирования возрастает количество групп этана, бензола, толуола, этилбензола, фенилпропана, метанола, этанола и других остатков. Через 3, 6, 12, 18 и 24 мес экспонирования на побережье Панамского канала были измерены пределы прочности при изгибе  $\sigma_b$  и растяжении  $\sigma_t$ . Эти показатели линейно уменьшались при увеличении времени экспонирования. После 2 лет климатического воздействия эффекты снижения составили 10 ( $\sigma_b$ ) и 30% ( $\sigma_t$ ). В поверхностных слоях стеклопластика температура  $T_g$  эпоксидной матрицы уменьшилась со 180 до 143 °С, тогда как во внутреннем слое не более чем на 5 °С. Таким образом, на примере стеклопластика доказано, что после экспонирования в натуральных климатических условиях показатели свойств ПКМ в поверхностных слоях изменяются значительно, чем в центральной части пластин.

В работе [20] исследованы однонаправленный стеклопластик на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) и аминного отвердителя DETA (Diethylene Triamine) и отдельно отвержденная матрица. Образцы выдерживали в камере в течение 8 недель при температуре 45 °С под воздействием ультрафиолетового излучения с длиной волны 340 нм мощностью 0,77 Вт/м<sup>2</sup>. Отдельно выполняли термовлажностное старение при 70 °С и относительной влажности 85% в течение 6 недель. Результаты этих лабораторных ускоренных испытаний сопоставляли с аналогичными результатами после натурной экспозиции во Вьетнаме (Дананг). За 76 недель натурных испытаний суммарная радиация солнца составила 6424 МДж/м<sup>2</sup> при относительной влажности 82%. Температура воздуха при этом изменялась с 22,6 до 29,8 °С. Для оценки эффектов старения использовали испытания на трехточечный изгиб (образцы размером 40×15×2 мм) и метод ДМА (размер образцов 40×10×1 мм, частота изгибных колебаний 1 Гц, скорость нагрева 2 °С/мин). Образцы для ДМА вырезали поперек волокон из участков с большей и меньшей плотностью волокон. С поверхности удаляли слой и методом ДСК измеряли температуру  $T_g$  после второго прогона, чтобы испарилась накопленная вода. Использовали ИК-Фурье спектроскопию для контроля частиц на поверхности. Дополнительно использована атомная силовая микроскопия для контроля жесткости эпоксидной матрицы для расчета модуля упругости в локальном месте. По уменьшению температуры  $T_g$ , возрастанию концентрации аминов, кетонов и хинонов выявлен эффект деструкции эпоксидной матрицы в поверхностном слое и его отсутствие во внутренних слоях образцов.

Определение градиента механических показателей по толщине образцов ПКМ является сложной экспериментальной задачей. В работах [21, 22] показана возможность выявления профиля УФ-деградации полимера по толщине образцов. Для этого измерялась прочность тонких пленок, вырезанных на разной глубине от поверхности образцов сополимера полипропилена и полиэтилена после УФ-облучения в камере Xenotest 1200. Показано, что после 300 ч облучения в поверхностном слое толщиной 250–300 мкм накапливаются карбонильные группы. По мере удаления от поверхности концентрация этих групп экспоненциально уменьшается. Пропорционально этому уменьшению возрастает значение  $\sigma_t$  в микрослоях полимера. Для полиэтилена, экспонированного в камере Xenotest 1200 при УФ-облучении и в натуральных условиях умеренного и субтропического

климата, результаты совпадают [22]. Чувствительными характеристиками профиля деформации по толщине полиэтилена оказались относительное растяжение, плотность микроатомных пленок и содержание групп  $\text{CH}_2=\text{CH}$ , определенных методом ИК-спектроскопии.

Методом ИК-спектроскопии установлена аналогия физико-химических превращений в эпоксидном покрытии на основе DGEBA при искусственном УФ-облучении и выдержке в камере под боросиликатным стеклом в климатических условиях Мэриленда [23]. Определено увеличение содержания групп  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$  в инфракрасных спектрах, зависящее от продолжительности воздействия, только на поверхности образцов.

Таким образом, рассмотренные примеры показывают, что эффекты старения ПКМ на разной глубине от поверхности различны. Неравномерность старения сопровождается формированием существенного градиента прочности при межслойном сжатии и сдвиге по толщине пластин и влияет на величину предела прочности при сжатии в центральном и поверхностных слоях углепластиков [15, 16].

Под воздействием солнечной радиации, температуры и влаги происходит деформация эпоксидных матриц на стороне пластин ПКМ, обращенных к солнцу. В этом слое эффекты старения по данным динамического механического анализа [15, 18], линейной дилатометрии [16], профилометрии [2, 3] выражены значительно. Эти факты подтверждают актуальность задачи о развитии методик измерений показателей свойств ПКМ, учитывающих формирование градиентов свойств по толщине полимерных пластин, экспонированных в агрессивных условиях эксплуатации. Необходимо разработать такие методики, которые позволили бы не только фиксировать различия в значениях механических показателей, но и формировать заключения о механизмах старения полимера на разной глубине от поверхности.

Можно ожидать, что различия в степени климатического старения поверхностных сторон ПКМ повлияют на величину предела прочности при изгибе, если при стандартных механических испытаниях изгибную нагрузку прикладывать с облученных и оборотных сторон. Проверка этого предположения является целью данной работы.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 18.2. «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

### Материалы и методы

Для исследований выбрали углепластики четырех марок, состав которых указан в табл. 1. Плиты из углепластиков ВКУ-24, ВКУ-25, КМУ-7т и КМУ-4э-2м экспонировались на открытой площадке Геленджикского центра климатических испытаний ВИАМ в течение 75 мес (с сентября 2012 г. по декабрь 2018 г.). Климатические показатели места экспонирования рассмотрены в работах [2, 24].

Таблица 1

Марки и состав исследованных полимерных композиционных материалов (ПКМ)

ПКМ	Наполнитель	Связующее	Литературные источники
ВКУ-24	Равнопрочная углеродная ткань Tenax Style №428	ВС-2526К	[25]
КМУ-7т	Тканая углеродная однонаправленная лента УОЛ-300-1 (марка А)		[25, 26]
ВКУ-25	Однонаправленный жгутовый наполнитель марки HTS-45 12k E-23 фирмы Toho Tenax	ВСЭ-1212	[27, 28]
КМУ-4э-2м	Препрег ПУ-4э-2м (ТУ1-595-43-500-96) на основе углеродной ленты ЭЛУР-0,08П	ЭНФБ-2М	[29]

Связующее ВС-2526К, входящее в состав углепластиков ВКУ-24 и КМУ-7т, представляет собой спирто-ацетоновый раствор эпоксидной композиции на основе эпоксидного олигомера ЭХД, в качестве отвердителя в которой используется 4,4'-диаминодифенилсульфон. В составе связующего используется также катализатор отверждения. Температура стеклования отвержденного связующего составляет 180–210 °С [25]. Наполнителем для углепластика ВКУ-24 является равнопрочная углеродная ткань Tenax Style №428 [25]. В углепластике КМУ-7т эту функцию выполняет тканая углеродная однонаправленная лента УОЛ-300-1 марки А [26].

Углепластик ВКУ-25 изготовлен методом автоклавного формования из препрега на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и однонаправленного жгутового наполнителя марки HTS-45 12k E-23 фирмы Тохо Tenax [27, 28].

Полимерной матрицей для углепластика ВКУ-25 является расплавное связующее ВСЭ-1212, состоящее из модифицированной дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, термопласта и аминного отвердителя [30, 31]. В состав этого связующего входят эпоксидный диановый олигомер на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил)пропана марки ЭД-20, эпоксидный олигомер на основе резорцина УП-637 и новолачной смолы ЭН-6. Эпоксидные олигомеры модифицированы полиизоцианатом, представляющим собой олигомеризованный метилendifенилдиизоцианат. Полиизоцианат состоит из смеси изомеров 2,4'- и 4,4'-метилendifенилдиизоцианата, триизоцианатов и полиизоцианата. В качестве термопластичного модификатора использовали клеевой порошкообразный полиарилсульфон марки ПСФФ-30. Для получения полимерных матриц использован отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон марки Aradur, который позволяет реализовать высокую теплостойкость и прочность отвержденных матриц. Связующее ВСЭ-1212 с температурой стеклования 187 °С отверждается при 160–180 °С с циклом полимеризации 6 ч. Отдельно отвержденное связующее ВСЭ-1212 сорбирует до 3,2% влаги за 120 сут выдержки в воздушной среде при 60 °С и относительной влажности 85% [30].

Углепластик марки КМУ-4э-2м получен из препрега ПУ-4э-2м на основе углеродной ленты ЭЛУР-0,08П и эпоксидного связующего ЭНФБ-2м, выполненного на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, эпокситрифенольной и полиэфирной смол, отвердителя, а также растворителя – изопропилового спирта или ацетона; рабочая температура 150 °С, температура стеклования 170 °С, температура деструкции 220 °С [29].

Для количественной оценки старения поверхности ПКМ использован метод профилометрии. Из большого перечня параметров шероховатости, указанных в отечественных и зарубежных стандартах (ГОСТ 25142, ASTM D4417, ISO 4287), выбраны средний размах  $r$  и стандартное отклонение  $\Delta r$  неоднородностей рельефа поверхности, которые вычислены при обработке большого массива 3D-микроскопических измерений [11]. С помощью микроскопа Olympus LEXT OLS 3100 были измерены показатели рельефа поверхности в 12 точках пластин ПКМ размером 100×100 мм на лицевой и оборотной сторонах с разрешением 0,125 мкм в горизонтальной плоскости и 0,01 мкм в вертикальном направлении аналогично [2, 3]. Лицевой стороной считалась сторона пластин ПКМ, обращенная к солнцу при экспонировании на атмосферном стенде.

Влияние неоднородности старения на механические свойства определено по пределу прочности при изгибе  $\sigma_b$ , измеренному по ГОСТ 25.606–82. С учетом действия нормальных и касательных напряжений при изгибе анизотропных стержней из ПКМ [32] и неодинаковой сопротивляемости слоев углепластика при растяжении и сжатии [33], образцы композитов укладывались на горизонтальные опоры силового блока разрывной машины различными сторонами, чтобы при нагружении образцов сопоставить роль деструкции на облученных и необлученных сторонах поверхности. Для исключения влияния пластифицирующего воздействия влаги образцы перед проведением

измерений механической прочности высушивали при 60 °С в течение 14 сут до достижения стабильной массы. Измерения предела прочности при изгибе выполнены при температуре 20 °С.

### Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлен внешний вид лицевых и оборотных сторон углепластиков после 75 мес экспонирования на открытых стендах в условиях умеренно теплого климата, который (вид) не претерпел существенных изменений. Под воздействием солнечного излучения отмечается более заметное и рельефное выделение волокон углеродного наполнителя из-за деструкции эпоксидных матриц в поверхностном слое.

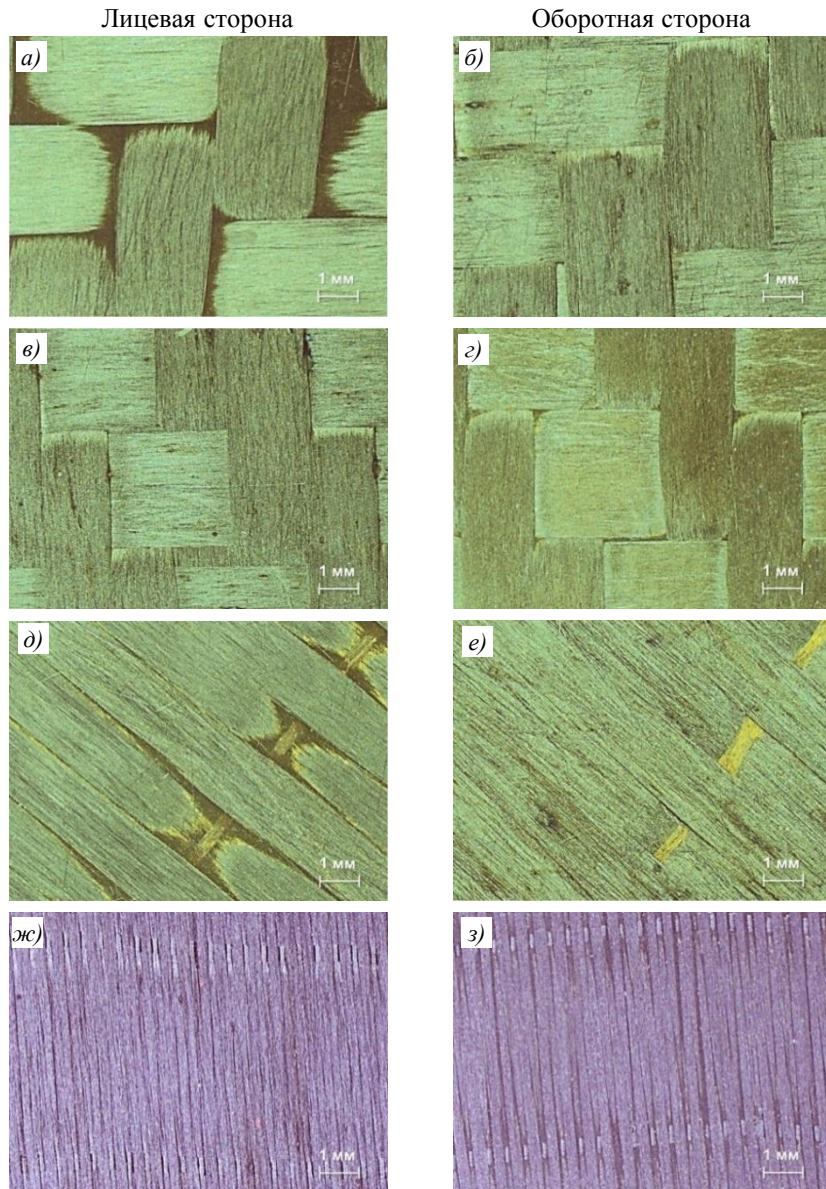


Рис. 3. Поверхности лицевой и оборотной сторон панелей из углепластиков ВКУ-24 (а, б), ВКУ-25 (в, г), КМУ-7т (д, е), КМУ-4э-2м (ж, з)

Этот эффект более детально и наглядно проявляется на профилограммах поверхностей (рис. 4). Для каждого из изученных углепластиков амплитуды между минимальными и максимальными точками поверхности значительно больше на стороне

пластины, обращенной к солнцу. В наибольшей степени это выражено в углепластике КМУ-4э-2м (рис. 4, з).

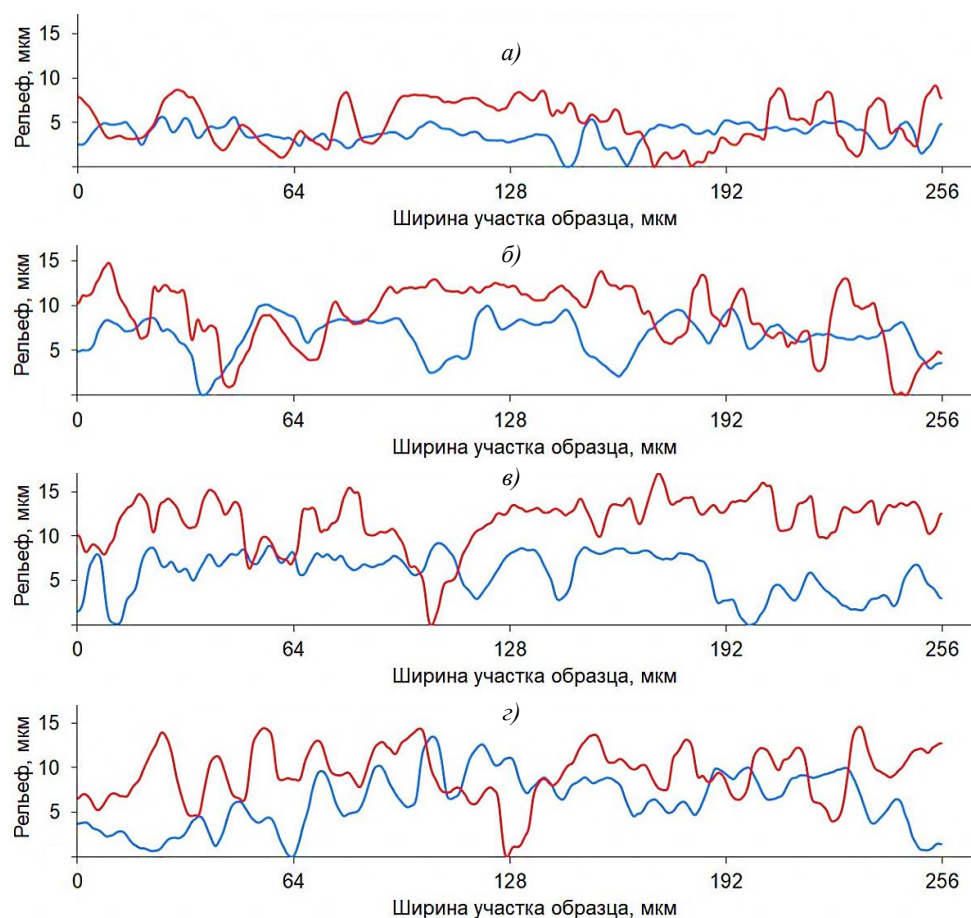


Рис. 4. Профили поверхности на лицевой (—) и оборотной (—) сторонах панелей из углепластиков ВКУ-24 (а), ВКУ-25 (б), КМУ-7Т (в) и КМУ-4э-2м (з)

Влияние климатического воздействия на механические свойства углепластиков представлено в табл. 2. После 75 мес экспонирования на открытых стендах предел прочности при изгибе  $\sigma_b$  углепластиков уменьшился. Определено, что в углепластиках на основе связующих ВС-2526К и ВСЭ-1212 этот показатель уменьшается на 20–22% – в ВКУ-24, на 37–38% – в КМУ-7Т, на 36–39% – в ВКУ-25, причем его значение практически не зависит от того, с какой стороны (лицевой или оборотной) производилось изгибное нагружение.

Таблица 2

**Влияние 75 мес экспонирования в умеренно теплом климате на предел прочности при изгибе углепластиков**

Углепластик	Предел прочности при изгибе, МПа				
	в исходном состоянии	при нагружении на лицевую сторону		при нагружении на оборотную сторону	
		Среднее значение и разброс	Уменьшение показателя, %	Среднее значение и разброс	Уменьшение показателя, %
ВКУ-24	1100	856±96	22	885±55	20
КМУ-7Т	1333	845±21	37	827±22	38
ВКУ-25	1315	799±52	39	839±101	36
КМУ-4э-2м	1265	953±126	25	835±101	34

Для углепластика КМУ-4э-2м обнаружено заметное различие в показателях: уменьшение значения  $\sigma_b$  со стороны облученной поверхности составило 25%, но увеличилось до 34% при изгибе с оборотной стороны (табл. 2).

Измеренные значения модуля упругости для состаренных углепластиков на основе связующих ВС-2526К и ВСЭ-1212 также оказались одинаковыми (60 ГПа – для ВКУ-24, 44–45 ГПа – для КМУ-7т, 67 ГПа – для ВКУ-25) и только для углепластика КМУ-4э-2м различались: 86 ГПа – при изгибе со стороны облученной поверхности, 81 ГПа – при изгибе с оборотной стороны, что составило уменьшение этого показателя по сравнению с исходным значением [34] до 64 и 60% соответственно.

Для углепластиков, как и для других ПКМ, значения предела прочности при растяжении  $\sigma_t$  по ГОСТ Р 56785–2015 превышают значения предела прочности при сжатии  $\sigma_c$  по ГОСТ 33519–2015. Например, для углепластиков КМУ-15тл, Суcom 985-AS4, ВКУ-25 значения  $\sigma_t$  составляют 1370, 1980 и 2180 МПа, а  $\sigma_c$  – соответственно 840, 1240 и 1190 МПа [30]. Эти различия вызваны неодинаковым характером разрушения образцов – разрывами и расслоениями при растяжении и локальной потерей устойчивости при продольном изгибе волокон при сжатии [35].

Для того чтобы выявить причину различий в величине  $\sigma_b$  для углепластика КМУ-4э-2м при нагрузках, приложенных к лицевой и обратной сторонам, рассмотрим рис. 1 и 2. Примем во внимание несимметричность профиля предела прочности при межслойном сдвиге  $\tau_z$  для органопластика и межслойном сжатии для углепластиков, которая отчетливо выражена для образцов, экспонированных на открытом стенде (рис. 1). Основными причинами неоднородности климатического старения ПКМ являются деструкция эпоксидных матриц [2, 3, 6] и образование микротрещин в деструктированном слое [36]. При измерении значений  $\sigma_b$  требуется большая изгибная нагрузка, если в зоне сжатия расположена более деструктированная лицевая сторона. Поэтому значения  $\sigma_b$  для углепластика после 75 мес экспозиции, указанные в табл. 2, необходимо сопоставить с характеристиками деструкции их лицевых и обратных сторон.

Для получения количественных показателей деструкции поверхностного слоя углепластиков результаты профилометрических измерений, показанных на рис. 4, обработаны по рекомендациям работ [2, 11] и представлены на рис. 5 и в табл. 3.

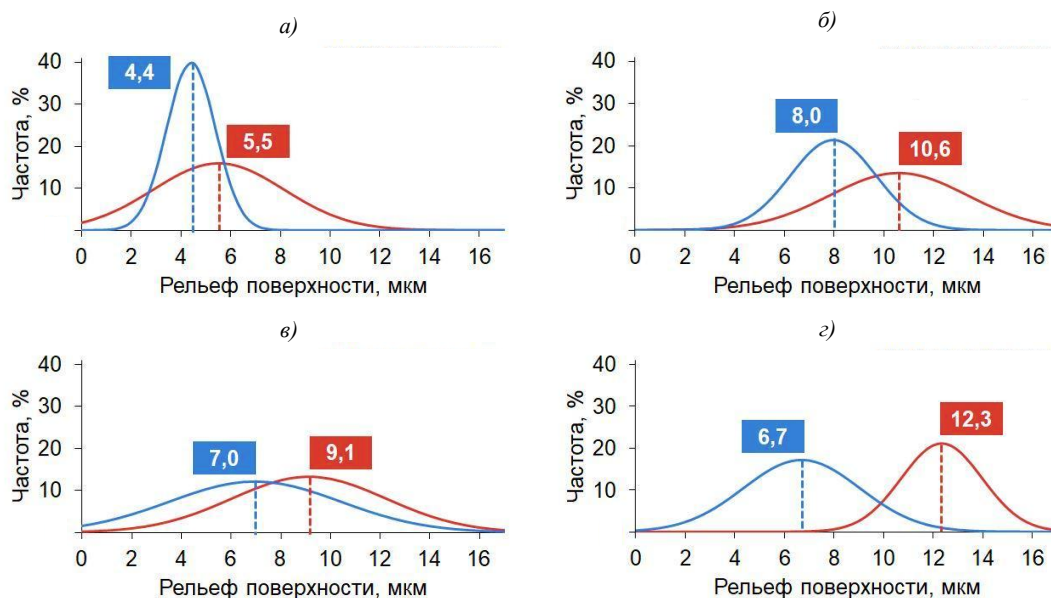


Рис. 5. Распределение высот неоднородностей профилей поверхности углепластиков ВКУ-24 (а), ВКУ-25 (б), КМУ-4э-2м (в) и КМУ-7т (г) для лицевой (—) и оборотной (—) сторон панелей

Таблица 3

**Различие между центрами распределения высот неоднородностей профилей поверхности исследованных углепластиков**

Углепластик	Центр распределения рельефа поверхности, мкм		Различие между оборотной и лицевой стороной, %
	на лицевой стороне	на оборотной стороне	
ВКУ-24	5,5	4,4	25
ВКУ-25	10,6	8,0	33
КМУ-4э-2м	12,3	6,7	84
КМУ-7т	9,1	7,0	30

Общей закономерностью является превышение высот неоднородностей профилей лицевой стороны состаренных ПКМ по сравнению с оборотной стороной, однако для углепластиков на основе связующих ВС-2526К и ВСЭ-1212 их высоты отличаются на  $30\pm 5\%$ , тогда как для углепластика КМУ-4э-2м это различие составляет 84% (рис. 5).

Сопоставление результатов механических измерений и профилометрии показывает, что если различие средних высот неоднородностей на облученной и необлученной сторонах не превышает 30%, то это не влияет на величину предела прочности при изгибе с лицевой и оборотной сторон. Однако этот показатель ощутимо изменяется для углепластиков с повышенным до 84% различием средней высоты неоднородностей (табл. 3, рис. 5).

Проведенное исследование показывает неэквивалентность значений предела прочности и модуля упругости при изгибе ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях, с неодинаковой деструкцией поверхности лицевой и оборотной сторон. Как показал ранее проведенный анализ [1], для выявления влияния закономерностей неоднородного старения на прочность ПКМ наиболее перспективен метод испытаний на изгиб [32, 33]. Именно этот метод является экспериментальной основой для количественной оценки влияния градиента механических показателей по толщине ПКМ, так как с его помощью можно учесть роль нормальных и касательных напряжений при изгибе анизотропных стержней из ПКМ [32] и сопротивляемость слоев углепластика при растяжении и сжатии [33]. Такие исследования потребуют учета влияния формы и размеров образцов, степени деструкции поверхностных слоев, скорости нагружения, температуры измерений и др.

В дополнение к работе [37] учет этого влияния неоднородности старения позволит уменьшить погрешности измерений механических показателей ПКМ.

### Заключения

1. Для четырех марок конструкционных углепластиков исследованы неоднородность старения после 75 мес натурального экспонирования в умеренно теплом климате, а также особенности рельефа поверхности на лицевой и оборотной сторонах экспонируемых образцов. Выявлены различия в значениях пределов прочности при изгибе в зависимости от приложения нагрузки к лицевой или оборотной сторонам образцов.

2. Общей закономерностью старения углепластиков является превышение высот неоднородностей профилей лицевой стороны состаренных ПКМ по сравнению с оборотной стороной, однако для углепластиков на основе связующих ВС-2526К и ВСЭ-1212 их высоты отличаются на  $30\pm 5\%$ , тогда как для углепластика КМУ-4э-2м это различие составляет 84%.

3. Если различие средних высот неоднородностей на облученной и необлученной сторонах не превышает 30%, то это не влияет на величину предела прочности при изгибе с лицевой и оборотной сторон. Однако этот показатель ощутимо изменяется для углепластиков с повышенным до 84% различием средней высоты неоднородностей.

4. Существование градиента прочности по толщине и увеличение усадки на стороне пластины, обращенной к солнцу, необходимо учитывать при моделировании изменения прочности ПКМ при их климатическом старении. Полученные результаты доказывают неэквивалентность значений предела прочности и модуля упругости при изгибе ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях, с неодинаковой деструкцией поверхности лицевой и оборотной сторон и требуют дополнительных расширенных исследований.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029.*

#### **Библиографический список**

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
2. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
3. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
4. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера, 1988. 32 с.
5. 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.
6. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №7. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.
7. Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В. и др. Акустическая спектроскопия полимерных композитных материалов, экспонированных в открытом космосе // *Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред: тр. Всерос. науч.-техн. конф. Барнаул: Изд-во АГУ, 1997. С. 32–39.*
8. Filistovich D.V., Startsev O.V., Kuznetsov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dementeva L.A. Effect of moisture on the anisotropy of the dynamic shear modulus of glass-reinforced plastics // *Doklady Physics*. 2003. Vol. 48. No. 6. P. 306–308.
9. Матвеев В.П., Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода // *Физическая мезомеханика*. 1999. Т. 2. №4. С. 23–29.
10. Валиотти Н.Б., Заиков Г.Е. Исследование релаксационных переходов в поликапроамиде методом линейной дилатометрии // *Пластические массы*. 1989. №10. С. 90–92.
11. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С. Измерение показателей рельефа поверхности при изучении старения и коррозии материалов. 1. Российские и зарубежные стандарты // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №6. С. 32–38.
12. Вебер М. Конфокальная микроскопия микро- и наноструктурированных поверхностей материалов // *Наноиндустрия*. 2011. №4 (28). С. 42–47.
13. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer // *International Polymer Science and Technology*. 2016. Vol. 43. No. 8. P. 45–48.

14. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонирующихся в натуральных условиях // Региональная архитектура и строительство. 2015. №2 (23). С. 27–36.
15. 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.
16. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate // Mechanics of Composite Materials. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 171–176.
17. Startseva L.T. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics // Mechanics of Composite Materials. 1994. Vol. 29. No. 6. P. 620–626.
18. Startsev O.V., Isupov V.V., Nikishin E.F. The Gradient of Mechanical Characteristics Across the Thickness of Composite Laminates After Exposure to a Low Earth Orbit Environment // Polymer Composites. 1998. Vol. 19. No. 1. P. 65–70.
19. Roylance D., Roylance M. Weathering of fiber-reinforced epoxy composites // Polymer Engineering and Science. 1978. Vol. 18. No. 4. P. 249–254.
20. 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.
21. de Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers // Review of Scientific Instruments. 1991. No. 62. P. 1620–1623.
22. de Bruijn J.C.M. Degradation profiles of thick high-density polyethylene samples after outdoor and artificial weathering // Polymer durability: degradation, stabilization, and lifetime prediction. Washington: American Chemical Society, 1996. P. 599–620.
23. Gu X., Dickens B., Stanley D. et al. Linking accelerating laboratory test with outdoor performance results for a model epoxy coating system. Iowa State University. 2008. P. 1–47.
24. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №10. С. 50–61.
25. Каблов Е.Н. Конструкционные композиционные материалы. М.: ВИАМ, 2012. 58 с.
26. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Ахмадиева К.Р., Павлюк Б.Ф. Влияние тканых волокнистых наполнителей различных типов на свойства отвержденного связующего ВС-2526К // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №3 (63). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-36.
27. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Углепластики на основе углеродных тканей импортного производства и российских растворных связующих // Вопросы материаловедения. 2014. №1 (77). С. 116–125.
28. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
29. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2. Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №1 (37). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-80-89.
30. Платонов А.А., Душин М.И. Конструкционный углепластик ВКУ-25 на основе однонаправленного препрега // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-6-6.

31. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №12. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11.
32. Тарнапольский Ю.М., Кинцис Т.Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. 3-е изд. М.: Химия, 1981. 272 с.
33. Амелина Е.В., Голушко С.К., Ерасов В.С., Идимешев С.В., Немировский Ю.В., Семисалов Б.В., Юрченко А.В., Яковлев Н.О. О нелинейном деформировании углепластиков: эксперимент, модель, расчет // Вычислительные технологии. 2015. Т. 20. №5. С. 27–52.
34. Гуняева А.Г., Вешкин Е.А., Антюфеева Н.В., Панафидникова А.Н., Ефимик В.А. Исследование влияния конденсационной влаги на препрег углепластика на основе растворного эпоксидного связующего и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №9 (81). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-80-88.
35. de Verdier M.C, Skordos A.A., Walton A. Characterization of Reinforced Carbon Composites with Full Field Measurements: Long Gauge Length Compressive Apparatus // Open Journal of Composite Materials. 2013. Vol. 03. No. 1. P. 7–15.
36. Sevostianov I., Sookay N.K., von Klemperer C.J., Verijenko V.E. Environmental degradation using functionally graded material approach // Composite Structure. 2003. Vol. 62. No. 3–4. P. 417–421.
37. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. №12. С. 7–16.