

УДК 539.4:551.58

## Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата

О.В. Старцев<sup>1</sup>, М.П. Лебедев<sup>2</sup>, А.К. Кычкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»  
(Якутск, Россия)

<sup>2</sup>Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН  
(Якутск, Россия)

## Aging of Polymer Composites in Extremely Cold Climates

O.V. Startsev<sup>1</sup>, M.P. Lebedev<sup>2</sup>, A.K. Kychkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center "Yakut Scientific Center of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences" (Yakutsk, Russia)

<sup>2</sup>V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North  
(Yakutsk, Russia)

Представлен обзор исследований воздействия температуры, влаги, солнечной радиации и других агрессивных факторов внешней среды на свойства полимерных композиционных материалов для обоснования механизма их старения в условиях экстремально холодного климата. Показано, что в композициях развиваются внутренние напряжения, вызванные неодинаковым термическим расширением армирующих волокон и полимерных матриц. Эти внутренние напряжения вызывают появление микротрещин, их слияние и формирование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами. Стеклопластики, углепластики и другие армированные материалы, экспонируемые в открытых климатических условиях, могут накапливать в порах и капиллярах воду, способную превращаться в твердую фазу при температурах ниже 0 °С и усиливать внутренние напряжения. Под воздействием УФ компоненты солнечной радиации даже в холодном климате поверхность материалов подвергается деструкции и микрорастрескиванию, увеличивая число источников внутренних напряжений. Под воздействием сезонных и суточных термоциклов механические свойства композиционных материалов ухудшаются.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, термоциклы, внутренние напряжения, микротрещины, деструкция, вода, замерзание, плавление, прочность.

DOI 10.14258/izvasu(2020)1-06

### Введение

При использовании полимерных композиционных материалов (ПКМ) в промышленности и строительстве требуется обеспечить их долговечность на длительные

A review of studies of effects of temperature, moisture, solar radiation, and other aggressive environmental factors on the properties of polymer composite materials are presented to substantiate the mechanism of their aging in extremely cold climates. It has been shown that composites develop internal stresses caused by unequal thermal expansion of reinforcing fibers and polymer matrices. These internal stresses cause the occurrence of microcracks, their coalescence, and formation of macro-damages in the bulk of the binder or at the interface with fibers. Fiberglass, carbon fiber, and other reinforced materials exposed to climatic conditions can accumulate water in pores and capillaries, which can turn into a solid phase at temperatures below 0 °C and increase internal stresses. Even in cold climates, the surface of materials undergoes destruction and microcracking under the impacts of UV components of solar radiation, thus increasing the number of sources of internal stresses. The mechanical properties of composite materials deteriorate under the effects of seasonal and daily thermal cycles.

**Key words:** polymer composite materials, thermal cycles, internal stresses, microcracks, destruction, water, freezing, melting, strength.

периоды, превышающие 30–50 и более лет. Над решением этой проблемы работают специалисты во многих странах [1–3]. Общепризнанной мировой практикой обоснования сроков безопасной эксплуатации

ПКМ для авиастроения и различных отраслей машиностроения является проведение «климатической квалификации» [4], во время которой выполняется контроль комплекса физико-механических показателей при длительной экспозиции в открытых типовых климатических условиях земного шара на основе стандартов STANAG 2895, MIL-STD-810 G, Def Stan 00-35 и др. Чаще всего в отечественных и зарубежных исследованиях ставятся и решаются конкретные прикладные задачи обоснования возможности использования той или иной марки композита в конструкции на заданный срок эксплуатации [1, 2, 5–11]. Многие годы эталоном решения задач по обоснованию длительных сроков использования ПКМ в деталях самолетов и вертолетов являлись работы НАТО [12–14]. Например, в [12] проанализированы результаты 10-летних испытаний 7 марок ПКМ авиационного назначения (углепластиков T300/5209, T300/2544, AS/3501, T300/5208, T300/PIT00 и органопластиков Kevlar-49/F-155, Kevlar-49/F-161), экспонированных 1, 3, 5, 7, 10 лет в 7 местах земного шара: Hampton, Virginia; San Francisco, California; San Diego, California; Honolulu, Hawaii; Frankfurt, Germany; Wellington, New Zealand; Sao Paulo, Brazil. Выявлена доминирующая роль влажности и УФ-радиации Солнца. Исследованы эффекты влагонасыщения и установлено, что ПКМ с наибольшей деструкцией поверхности поглощают наибольшее количество влаги (с ростом влагонасыщения механические свойства ПКМ существенно ухудшаются [1, 2, 7, 8]). Отмечена заметная деструкция поверхности незащищенных ПКМ уже после 3 лет испытаний, которая развивалась под воздействием УФ-радиации Солнца. Подробно обсуждены эффекты изменения прочности при изгибе, сжатии, сдвиге, зависящие от состава композита. После 10 лет экспонирования выявлено падение прочности на 20–30 % (в отдельных случаях до 40 %). Показано, что углепластики (УП) более устойчивы к воздействию климатического старения, чем органопластики (ОП). В условиях Новой Зеландии и Бразилии поглощается наибольшее количество влаги. В условиях Гавайев главным фактором воздействия признана УФ-радиация. Механические показатели ПКМ, испытанных в умеренном климате Франкфурта, изменились меньше, чем при экспониро-

вании в тропиках. Аналогичные сравнительные 10-летние испытания авиационных УП и ОП проведены в зонах влажных тропиков, морских и континентальных субтропиков, сухой пустыни [13].

Подобные исследования выполнялись в Австралии [15], Японии [16], РФ [5, 6, 11] и других странах [2]. По результатам этих работ сформировалось общее представление, что старение ПКМ в умеренном климате происходит медленнее, чем в тропическом, из чего следовало: воздействие холодного климата менее опасно, чем теплого влажного и тропического. Такой вывод вытекает из новейшего системного анализа [9]: вероятность ухудшения механических показателей ПКМ, особенно стеклопластиков (СП), после экспонирования в тропическом климате в 3,3 раза выше, чем в очень холодном климате. При этом исследователи не придали значения результатам классического отчета НАТО: прочностные показатели 4 марок ОП и УП, экспонированных до 10 лет в климате Аляски, ухудшились в большей степени, чем после воздействия субтропического влажного климата [14].

При освоении Арктики усилился интерес к исследованиям старения ПКМ в экстремально холодном климате Якутска [17–23]. Авторы работы [17] рассмотрели эффекты изменения механических показателей УП, ОП, СП в зависимости от характера армирования (растяжение, сжатие, изгиб). Прочностные показатели получили более значительные изменения, чем упругие. С использованием подхода [5] дан прогноз изменения механических свойств на 10-летний период, представивший ухудшение показателей на 30–40 %. Для ОП отмечается более значительное ухудшение механических показателей образцов, экспонированных на открытых стендах, чем в неотапливаемом складе, где отсутствует УФ-облучение. В работах [18–23] обсуждались изменения прочностных показателей ПКМ, которые соответствовали общей закономерности, рассмотренной в [9].

При накоплении экспериментальных результатов стали выявляться новые факты аномально активного воздействия холодного климата на механические свойства ПКМ (табл. 1 [24]).

Таблица 1

Влияние места и продолжительности испытаний на изменение механических показателей ПКМ, по данным [24]

№	ПКМ <sup>1</sup>	Место испытаний <sup>2</sup>	Срок старения, лет	Показатель, МПа		
				обозначение, R <sup>3</sup>	исходное значение	после старения <sup>4</sup>
1	УП КМУ-3	Б	5	$\sigma_c$	410	410 / 100
		Я				365 / 89
2	УП КМУ-4э	С	1	$\sigma_t$	1300	1200 / 92
		Я				1060 / 82
3	УП ВКУ-39	Г	1	$\sigma_b$	1000	930 / 93
		Я				850 / 85

№	ПКМ <sup>1</sup>	Место испытаний <sup>2</sup>	Срок старения, лет	Показатель, МПа		
				обозначение, R <sup>3</sup>	исходное значение	после старения <sup>4</sup>
4	СП ВПС-31	С	5	$\sigma_b$	1600	1700 / 106
		Я				1470 / 92
5	СП ВПС-31К60	С	1	$\sigma_b$	1400	1294 / 92
		Я				1170 / 84
6	ОП Органит 16Т-Рус	С	5	$\sigma_c$	250	200 / 80
		Я				190 / 76
		С		$\sigma_c$ (150 °С)	170	120 / 71
		Я				110 / 65
7	Г ГКМ-1(м)	С	5	$\sigma_b$	800	720 / 90
		Я				710 / 88
8	УП КМКУ-2м.120.	Г	3	$\sigma_b$ (120 °С)	610	480 / 79
		С				455 / 75
		М				275 / 45
		Я				255 / 42
		С		$\sigma_c$	560	500 / 89
		Я				400 / 71

Примечания:

<sup>1</sup>ПКМ: УП — углепластик, СП — стеклопластик, ОП — органоластик, Г — гибридный композит.

<sup>2</sup>Б — Багуми, С — Сочи, Г — Геленджик, М — Москва, Я — Якутск.

<sup>3</sup>R — пределы прочности и модули упругости при растяжении ( $\sigma$ ,  $E$ ), сжатии ( $\sigma_c$ ,  $E_c$ ), изгибе ( $\sigma_b$ ,  $E_b$ ), межслойном сдвиге ( $\tau$ , G), измеренные при комнатной (без скобок) или повышенной температуре (в скобках).

После старения<sup>4</sup>: числитель — абсолютное значение, знаменатель — процент сохранения показателя

Например, по данным справочника [24], пределы прочности при сжатии и изгибе углепластиков КМУ-3, КМУ-4э, ВКУ-39, стеклопластиков — ВПС-31, ВПС-31К60, органоластика Органит — 16-Т и других ПКМ после 1–5 лет экспонирования в открытых климатических условиях Якутска уменьшились значительно (на 10–15 % и более), чем после аналогичного экспонирования в условиях более теплых регионов (Багуми, Сочи, Геленджик, Москва).

В связи с этим целью настоящей работы является обоснование механизма старения ПКМ в условиях экстремально холодного климата, позволяющего объяснить указанные и другие противоречивые результаты.

#### Влияние внутренних напряжений на изменение свойств ПКМ в холодном климате

Главной особенностью влияния холодного климата на свойства ПКМ является возникновение внутренних напряжений, вызванных неодинаковым термическим расширением армирующих волокон и полимерных матриц при понижении температуры и термоциклировании. Эти внутренние напряжения при сезонных и суточных термоциклах [20, 22, 23] вызывают появление микротрещин, их слияние и формирование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами. При продолжении термоциклирования остаточная прочность уменьшается.

Имеется ряд примеров, подтверждающих роль внутренних напряжений. В работе [25] изучены механические свойства 6–8-слойных СП и УП на основе эпоксидных матриц со схемами армирования [0], [90,0], [ $\pm 45$ ] после охлаждения в камере до -60 °С и циклирования от -60 до +60 °С. Такие режимы характерны для климата Якутска [22], особенно с учетом перегрева образцов при освещении Солнцем [26]. Для СП со схемой армирования [90,0] после воздействия 150 термоциклов предел прочности при растяжении уменьшается на 11 %. Для УП в случае растяжения поперек армирования найдено снижение предела прочности при растяжении на 6 % всего после 10 термоциклов. При понижении температуры выявлено увеличение акустической эмиссии (особенно быстрое возрастание интенсивности ниже -40 °С) [25].

Уровни внутренних напряжений в ПКМ при низких температурах можно оценить по различиям коэффициентов линейного термического расширения полимерных матриц и армирующих волокон [25, 27]:

$$\sigma_{mL} = \frac{V_f E_f E_m (\alpha_f - \alpha_m)}{V_f E_f + V_m E_m} (T - T_0), \quad (1)$$

где  $E$  — модуль упругости,  $V$  — объем,  $\alpha$  — коэффициент линейного термического расширения,  $T$  — тем-

пература,  $\sigma_L$  — напряжения вдоль волокон, индексы  $m$  и  $f$  относятся соответственно к полимерной матрице и волокну. Для приближенных оценок, учитывая соотношение модулей упругости армирующих волокон и полимерных матриц, их объемное содержание в типовых ПКМ, величину напряжений вдоль волокон, можно использовать упрощенное соотношение:

$$\sigma_{mL} = -E_m \alpha_m \Delta T, \quad (2)$$

дающее значение 40–60 МПа для композитов, отвержденных при 190 °С [24]. Такие напряжения, развивающиеся в полимерных матрицах, превышают уровень прочности при межслойном сдвиге, составляющий 20–40 МПа [28]. Поэтому низкая зимняя температура в зоне экстремально холодного климата увеличивает уровень внутренних напряжений, что вызывает нарушение адгезионного взаимодействия на границе полимерная матрица — волокно, способствует формированию новых микротрещин и микродефектов и ухудшению механической прочности ПКМ.

Прямые измерения внутренних напряжений при термоциклировании однонаправленных ПКМ на основе эпоксидной матрицы выполнены в работе [29]. В образцы помещались калиброванные оптоволоконные датчики на основе брегговской решетки, с помощью которых контролировали внутренние напряжения вдоль и поперек направления армирования волокон. Образцы циклировались при -27 и 33 °С по 12 часов. Определено, что напряжения вдоль волокон в УП составили 4 МПа (растяжение) при 30 °С и 10 МПа (сжатие) при -27 °С. После 90 циклов предел прочности при растяжении УП уменьшился на 16 %, модуль Юнга на 18 %.

Другой причиной возрастания уровня внутренних напряжений в ПКМ при низких климатических температурах является вода, проникающая в ПКМ. Состояние воды в эпоксидных полимерах и эпоксидных матрицах ПКМ обсуждалось многократно [2, 12–14, 30–33], в том числе и авторами данной работы [8, 11, 22, 34–36].

Из многообразия известных результатов выделим только фрагмент, связанный с распределением воды в ПКМ [32, 33]. В [32] изучено влагонасыщение пористого эпоксидного полимера на основе смолы Epon 828 и аминного отвердителя Epikure 3072. Пористость варьировали с помощью пенообразователей на основе полиметилгидросилоксана и сополимера фтордиметилсилоксана. В монолитных образцах пористость не превышала 0,1–0,3 % и увеличивалась до 59 % с размерами пор 50–350 мкм. Пористость не влияла на температуру стеклования  $T_g$  эпоксидного полимера, которая составляла 90–105 °С. Предварительно образцы были выдержаны в воде при температуре 40 °С в течение 328 суток. Кинетика водонасыщения охарактеризована моделью Ленгмюра. Водонасыщение возрастает

до с увеличением пористости от 2,5 до 8 %. При этом вода занимала только 6–8 % объема пор.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в этом пористом эпоксидном полимере выявлена свободная вода, связанная замерзающая вода и связанная незамерзающая вода [33]. Доля замерзающей воды увеличивалась с ростом пористости. Набухание полимера, обусловленное водонасыщением, зависит от содержания связанной незамерзающей воды. При малой пористости вся вода находится в связанном состоянии. Во время понижения температуры замерзание свободной и связанной воды выявляется экзотермическим пиком с минимумом теплового потока при -18 °С, а во время нагрева виден эндотермический пик при 0,6–1,0 °С, связанный с плавлением льда. Пик поглощения теплового потока, вызванный связанной незамерзающей водой, наблюдается при -38–40 °С. Этот результат доказывает, что для превращения воды в лед в объеме ПКМ в зависимости от количества содержащейся влаги и размеров пор требуется снижать температуру до -18 и более °С.

Состояние воды в ПКМ проанализировано в работе [37]. При низких давлениях и понижении температуры свободная вода формирует гексагональную кристаллическую структуру. Плотность льда при 0 °С и нормальном атмосферном давлении составляет 0,92 г/см<sup>3</sup>. В капиллярах, порах и микростотах при низких температурах вода не кристаллизуется, а образует стекловидное состояние, так как из-за малого расстояния между цепями полимера недостаточно места, чтобы сформировать кристаллическую структуру льда. При этом следствием перехода воды в стекловидное состояние является увеличение уровня внутренних напряжений. Оценка уровня этих напряжений дана в [38]. В капиллярах диаметром менее 0,1 мкм вода стеклуется при температурах ниже -25 °С и формирует напряжения, величина которых оценивается соотношением:

$$\frac{QdT}{T} = -\frac{V}{dP}, \quad (3)$$

где  $Q = 3,35 \cdot 10^5$  Дж/кг — скрытая теплота плавления льда,  $T$  — абсолютная температура замерзания воды,  $V$  — удельный объем льда,  $P$  — давление, создаваемое льдом. При понижении температуры на 1 °С давление возрастает на 1,13 МПа. Таким образом, понижение температуры воздуха до -60 °С в условиях Якутска может повысить внутренние напряжения в ПКМ с капиллярно конденсированной влагой до 68 МПа, что превышает уровень прочности при межслойном сдвиге для ряда ПКМ [28] и является дополнительной причиной появления микротрещин и отслоений. Для понимания условий стеклования и плавления замерзающей воды обратимся к литературным данным.

**Стеклование воды и плавление льда в микропорах и капиллярах**

В научной литературе накоплены сведения, раскрывающие особенности состояния воды в ПКМ при отрицательных температурах. Например, вода в переохлажденном состоянии до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  исследована методом рамановской спектроскопии по изменению температурной зависимости полосы, обусловленной водородной связью [39]. В работе [40] проведен подробный анализ рамановских спектров водородных связей нормальной и переохлажденной воды в интервале температур от  $-24$  до  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для переохлажденной воды выявлены различия в водородных связях, относящихся к воде и льду.

Методом рентгеновской дифракции в [41] исследовано влияние формы пор на температуры замерзания и плавления воды в кремнеземах с тонкими углеродными пленками. Температура плавления льда  $T_m$  в цилиндрических порах зависит от радиуса кривизны пор  $r$  и может быть найдена из соотношения:

$$\Delta T_m = T_o - T_m = \frac{2V_m \gamma T}{\Delta H_f} \quad (4)$$

где  $T_o$  — температура плавления льда при нормальных условиях,  $V_m$  — молярный объем льда,  $\gamma$  — поверхностная энергия на границе вода — лед,  $\Delta H_f$  — теплота плавления льда. В порах кремнезема с тонкими углеродными пленками температура плавления льда изменялась от  $-19$  до  $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$  [41].

Кристаллизация воды в целлюлозных материалах изучена методом ДСК в работе [42]. Аналогично результатам работы [33] наблюдали острый экзотермический пик ДСК при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , вызванный связанной замерзающей водой, и широкий пик в интервале от  $-23$  до  $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ , обусловленный связанной незамерзающей водой. Таким образом, метод ДСК позволяет надежно выявлять свободную, связанную замерзающую и связанную незамерзающую воду и определять их температуры кристаллизации (стеклования) и плавления.

Исследования кинетики сорбции и десорбции воды в трех отвержденных эпоксидных полимерах (DGEBA + mPDA, TGDDM + DDS, Fiberite 934), выдержанных при температурах  $45$ ,  $60$ ,  $75$  и  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение  $1530$  часов [43], дали более подробные сведения о состоянии связанной незамерзающей воды в умеренно гидрофильных полимерах, обнаруженное в [33, 42]. Подвижность воды определяли методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и показали, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  взаимодействуют с молекулами эпоксидных полимеров посредством водородных связей. Для выбранных эпоксидных полимеров определено два вида связанной воды (тип 1 и тип 2) с энергиями активации  $10$  и  $15$  ккал/моль соответственно. Тип 1 формирует простые водородные связи с активными группами макромолекул. Эти молекулы воды легко перемещают-

ся в объеме полимера и легко удаляются при сушке. Тип 2 относится к молекулам воды, имеющим множественные связи с элементами эпоксидной сетки. Эти молекулы воды менее подвижны. Содержание воды типа 1 больше, чем воды типа 2. Для увеличения содержания воды типа 2 требуются более высокие температура и продолжительность водонасыщения.

Замерзание воды в илистой глине, по данным ЯМР, обнаружено при  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  [44]. Авторами работы [45] выполнены эксперименты по термоциклированию отвержденного поливинилэфира и СП на его основе в интервале от  $4,4$  до  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После  $1000$  циклов, по данным ДСК, в полимере не было обнаружено замерзающей воды, тогда как в СП замерзло  $40\%$  воды, что подтверждено пиком плавления ДСК при  $-6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Рассмотренные выше закономерности отражены в стандарте на проведение испытаний ПКМ по режиму «замораживание — оттаивание» [46]. В соответствии с этим стандартом образцы СП предварительно выдерживаются  $30$  суток в дистиллированной воде в лабораторных условиях (при  $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). После этого выполняется  $100$  последовательных циклов:  $3$  часа  $\pm 10$  минут при  $-20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующим  $3$ -часовым  $\pm 10$  минут пребыванием в дистиллированной воде в лабораторных условиях. После завершения испытаний проводится измерение необходимых показателей.

Отметим, что одной из характеристик агрессивности внешней среды является годовое количество переходов температуры воздуха через  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Например, по данным [23], таких переходов насчитывается в Сочи —  $12$ , Геленджике —  $16$ , Москве —  $46$ , Якутске —  $54$ . С учетом приведенных выше данных и стандарта [46] этот норматив должен быть пересмотрен исходя из реальных температур превращения капиллярной воды в лед, которая всегда ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  [44–46].

Сведения, представленные в работах [37–45], позволяют сделать следующий вывод. Если полимерные связующие ПКМ гидрофильны и имеют достаточную пористость, то они могут накапливать в своем объеме связанную замерзающую воду. Эта вода превращается в твердую фазу при температурах ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  и является источником внутренних напряжений, вызывающих образование новых пор, микротрещин и капилляров, ухудшающих механические свойства ПКМ. Очевидно, что роль замерзающей воды будет возрастать при увеличении дефектности композитов под воздействием факторов внешней среды, из которых наиболее важное значение имеет ультрафиолетовая часть солнечной радиации.

**Старение ПКМ при совместном воздействии факторов внешней среды: роль ультрафиолетовой компоненты солнечной радиации**

Термовлажностные циклы и циклы «охлаждение — нагрев» без воздействия ультрафиолетовой (УФ) составляющей солнечной радиации активируют пластификацию, гидролиз, доотверждение полимерных

матриц и вызывают морфологические изменения в объеме связующего и на границе раздела полимер-наполнитель [8, 11, 31, 34–36]. Их действие приводит к росту влаго/водонасыщения и уменьшению прочности. Например, авторы работы [47] изучили старение СП и оценили влияние циклов «охлаждение — нагрев» на свойства эпоксидного адгезива, соединяющего пластины СП. Образцы помещались в воду при 38 °С на 2 недели, после чего подвергались 20 циклам воздействия: 8 часов при -18 °С + 16 часов в горячей воде. Сдвиговая прочность контрольных образцов составила 16,2 МПа, а после циклов уменьшилась до 9,2 МПа (на 57%). Эффект объяснен неравномерным распределением клея и возникающими из-за этого пустотами. При замораживании вода за счет расширения может генерировать расщелины, ослабляющие адгезионную прочность.

В качестве другого примера на рисунке 1 показана кинетика водонасыщения образцов боропластика КМБ-1 [48] после одного и двух циклов водопоглощения (использован режим выдержки в воде при 20 °С + сушки на воздухе при 60 °С). В результате водонасыщение возрастает от 1,3 до 1,4 % (цикл 1) и до 1,7 % (цикл 2). Включение циклов «охлаждение -60 °С — нагрев +60 °С» повышает водопоглощение до 1,6 % (цикл 1) и до 2,2 % (цикл 2). Тем самым доказано, что при замораживании дефектность увеличилась. Наблюдалось характерное для пластификации влагой уменьшение механических показателей ПКМ, но включение циклов «охлаждение — нагрев» не показало значимых различий с результатами определения этих показателей в режиме простого увлажнения.

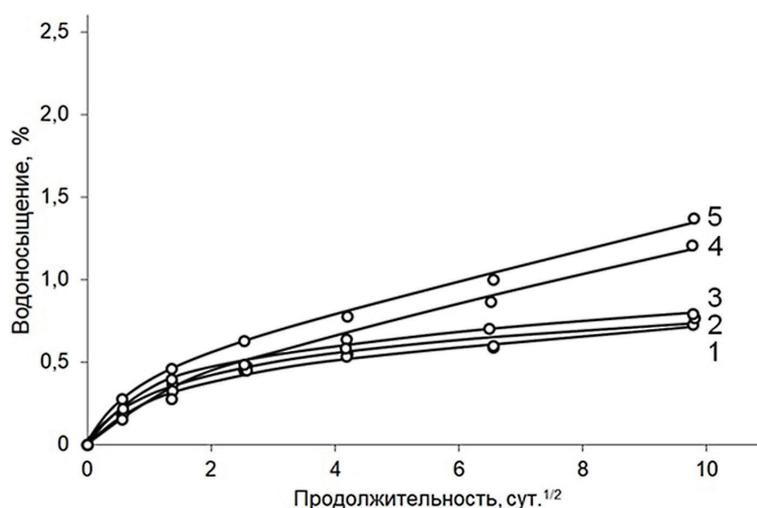


Рис. 1. Кинетика водонасыщения в боропластике КМБ-1 при комнатной температуре, по данным [48]: 1 — исходное состояние, 2 — после 1 цикла «выдержка в воде при 20 °С + сушка на воздухе при 60 °С», 3 — после 2 циклов «выдержка в воде при 20 °С + сушка на воздухе при 60 °С», 4 — после 1 цикла «выдержка в воде при 20 °С + сушка на воздухе при 60 °С» с включением цикла «охлаждение при -60 °С + нагрев при +60 °С», 5 — после 2 циклов «выдержка в воде при 20 °С + сушка на воздухе при 60 °С» с включением 2 циклов «охлаждение при -60 °С + нагрев при +60 °С»

Подобные результаты получены в работах [29, 49–51]. В [49] изучено влияние 125 и 250 6-часовых циклов от -20 до +20 °С на прочность адгезионного соединения УП со сталью (адгезив-эпоксид). Измерили прочность сухих и выдержанных в дистиллированной и соленой воде при 45 °С в течение до 90 суток образцов (водопоглощение составило 1,7 и 1,4 %). Отмечены характерные для пластификации эффекты уменьшения прочности и модуля упругости у образцов, выдержанных в воде. Дополнительные циклы «охлаждение — нагрев» не показали значимого изменения прочности. Похожие эффекты получены в [29, 50, 51]. Таким образом, если водонасыщение ПКМ не вызывает роста дефектности полимерной матри-

цы ПКМ, то дополнительное циклирование по режиму «охлаждение — нагрев» не оказывает существенного дополнительного воздействия на механические показатели ПКМ.

Роль УФ-составляющей солнечной радиации как фактора климатического старения ПКМ анализировалась в ряде работ, например в [2, 6–11, 28, 34–36]. Под воздействием УФ-облучения на поверхности ПКМ происходят химические реакции деструкции, окисления, сшивки полимерного связующего [52]. В [53] отмечены следующие эффекты: изменение цвета и блеска, известкование, выкрашивание, микрорастрескивание, образование пузырей, удаление полимерной смолы с поверхности без обнажения волокон,

полное оголение и отслоение волокон, отслаивание поверхностного слоя. Указанные химические и морфологические превращения инициируют рост термомеханических напряжений и, как следствие, образование трещин на облучаемой поверхности.

Деструкция эпоксидной матрицы на основе DGEBA наблюдалась по анализу продуктов фотодеструкции (аминов, кетонов и хинонов) в поверхностном слое СП как при экспозиции в натуральных условиях Дананга (Вьетнам), так и в климатической камере, снабженной источником УФ-облучения [54]. Во вну-

тренних слоях СП не выявлено проявлений фотодеструкции. Интенсивное термовлажностное воздействие в климатической камере без воздействия УФ не привело к деструкции поверхностного слоя.

Типичный результат воздействия УФ солнечной радиации на рельеф поверхности ПКМ показан на рисунке 2. Представлен рельеф поверхности однонаправленного УП на основе связующего HexPly 8552 и углеродной ленты UD134/AS-4-12k в исходном состоянии и после 6 месяцев экспонирования в открытых климатических условиях Геленджика [7].

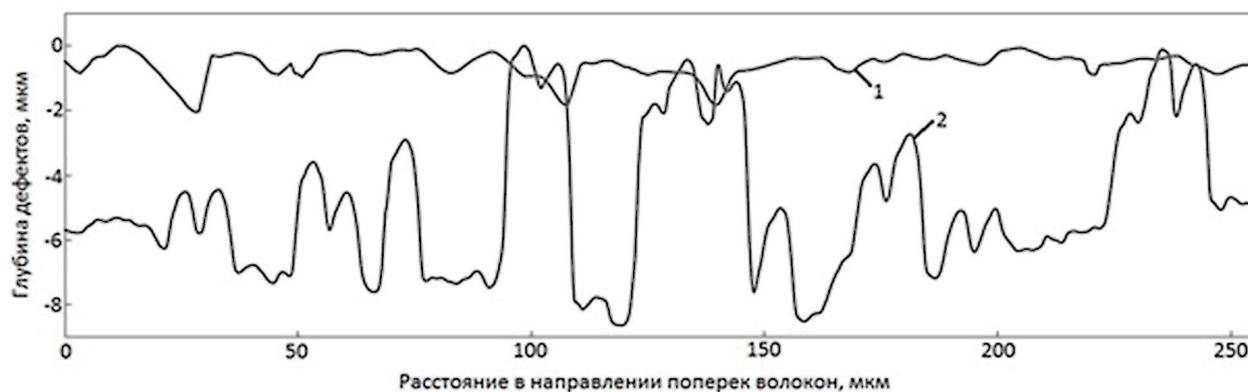


Рис. 2. Профиль поверхности УП в исходном состоянии (1) и после 6 месяцев климатического старения (2) [7]

Микроскопические исследования выявили количественную меру деструкции связующего на начальной стадии климатического старения УП. Профилограммы поверхности в направлении, перпендикулярном расположению волокон, показывают, что углеродные волокна в исходном состоянии плотно и равномерно расположены на поверхности и углубления поверхностного слоя не превышают 2 мкм. За 6 месяцев экспонирования происходит частичное разрушение и удаление связующего и отдельных волокон, рельефность поверхности возрастает, глубина разрушенного слоя достигает 6–8 мкм.

Исследованный в [7] УП подтвердил общую закономерность о высокой устойчивости ПКМ к воздействию климатических факторов на начальной стадии старения [11, 34–36]. Из-за того что деструктивные процессы затронули менее 10 мкм (0,5 % от толщины экспонированных плит), большинство показателей механических

и физических свойств УП остались на уровне исходных значений [7]. Из всех измеренных показателей отмечено незначительное уменьшение усадки образцов в направлении долевого расположения волокон.

Проявлением общей закономерности микроскопического 3D анализа рельефа поверхности на ранних стадиях климатического старения ПКМ является сравнение средних значений размаха  $R$  и стандартных отклонений  $\Delta R$  неоднородности поверхности ПКМ в исходном состоянии и после 12 месяцев натурной экспозиции в Геленджике и Москве, представленных в таблице 2 [11].

Неоднородность поверхности всех изученных в [11] ПКМ в исходном состоянии составляет 2–5 мкм. Величина стандартных отклонений не превышает 0,3–0,8 мкм, показывая хорошую воспроизводимость измерений. Размеры неоднородностей на лицевой и оборотной сторонах одинаковы в углепластике ВКУ-46 и стеклопластике ВПС-48/7781.

Таблица 2

Средние значения показателей рельефа поверхности авиационных ПКМ [11]

Марка ПКМ	Состояние*	Средний размах неоднородностей поверхности, мкм**		Скорость роста неоднородностей, мкм/мес**
		величина $R$	стандартное отклонение $\Delta R$	
ВКУ-27Л	И	2,1/4,5	0,36/0,75	–
	Г	12,8/6,7	2,8/0,41	0,89/0,18
	М	9,9/4,9	1,9/0,34	0,43/0,03

Марка ПКМ	Состояние*	Средний размах неоднородностей поверхности, мкм**		Скорость роста неоднородностей, мкм/мес**
		величина R	стандартное отклонение $\Delta R$	
ВКУ-39	И	4,4/2,0	0,73/0,33	–
	Г	21,4/5,1	3,5/0,60	1,4/0,26
	М	20,7/5,7	3,7/0,61	1,4/0,31
ВКУ-46	И	2,6/2,4	0,43/0,42	–
	Г	9,6/5,0	1,4/0,43	0,58/0,22
	М	9,5/5,9	1,4/0,60	0,58/0,29
ВПС-47/7781	И	2,5/5,2	0,44/0,73	–
	Г	31,4/8,5	3,8/0,52	2,4/0,28
	М	22,2/7,9	3,7/0,38	1,6/0,23
ВПС-48/7781	И	2,6/2,4	0,43/0,40	–
	Г	34,7/11,2	4,8/1,1	2,7/0,73
	М	25,2/5,3	4,2/0,49	1,9/0,24

\*И — исходное состояние, Г — после 12 месяцев экспонирования в Геленджике, М — после 12 месяцев экспонирования в Москве.

\*\*Числитель — лицевая сторона, знаменатель — обратная сторона экспонированных образцов ПКМ.

Средний размах неоднородностей  $R$  на поверхности ПКМ за время  $t$  первых 1–2 лет климатического воздействия линейно возрастает в зависимости от продолжительности натурального экспонирования [11]

$$R = R_0 + kt, \quad (5)$$

где  $k$  — скорость роста неоднородностей.

Сопоставление значений показателя  $k$ , вычисленных по соотношению (5) и данным таблицы 2, показывает очевидное преобладание эффекта деструкции на лицевой поверхности плит ПКМ по сравнению с обратной стороной, для которых  $k$  выше в 2–14 раз. Подобные результаты были получены для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781, экспонированных в различных климатических зонах [55]. Этот результат доказывает значимую роль УФ-радиации солнечного облучения, вызывающего деструкцию эпоксидных матриц и оголение наполнителя в поверхностном слое. Если сопоставить разности  $R-R_0$  для стеклопластиков ВПС-47/7781 и ВПС-48/7781, экспонированных в Геленджике и Москве, то их отношение (1,4–1,5) коррелирует с соотношением доз УФ-радиации Солнца (1,5) за период испытаний [11].

Деструкция поверхности ПКМ при совместном воздействии УФ-облучения и термовлажностных режимов оказывается интенсивнее, чем при их последовательном действии (синергизм). Это доказано при исследовании потерь массы серии СП в работе [56]. Убедительным примером ускорения деструкции полимерных матриц в открытых климатических условиях является наложение термоциклов, имитирующих условия эксплуатации авиационной техники (режим «взлет — посадка») на конструктивно подобные эле-

менты и образцы свидетели из СП и УП [10]. В течение 2 лет экспонирования этих материалов на открытых стендах в условиях умеренно теплого климата было создано 470 термоциклов (выдержка при  $-40$  °С в течение 1 часа и последующий нагрев при  $100$  °С в течение 1 часа). Оказалось, что атмосферные осадки (дожди) оказали значимое воздействие на влагонасыщение ПКМ. Из-за совместного воздействия солнечного облучения и термоциклов увеличилось количество и размеры микроповреждений на поверхности образцов, в которых во время дождей скапливается и удерживается свободная и капиллярно конденсированная влага. Эта влага удаляется из объема микроповреждений за время часового нагрева образцов при температуре  $100$  °С, а размеры микроповреждений увеличиваются быстрее, чем при отсутствии термоциклов.

#### Общие выводы о механизме старения ПКМ в холодном климате

1. Рассмотренные сведения о раздельном и совместном влиянии воды, термоциклов и УФ-облучения углубляют представления о механизме старения ПКМ в экстремально холодном климате.

2. В зависимости от состава, схемы армирования и технологии изготовления образцы из ПКМ могут содержать на поверхности или в объеме дефекты, микропоры и капилляры, которые не оказывают значимого влияния на совокупность деформационно-прочностных показателей в исходном состоянии и на начальной стадии старения.

3. При длительном сезонном и суточном термоциклировании в экспонируемых образцах возникают внутренние напряжения из-за различий коэффициентов линейного термического расширения армирующих волокон и полимерной матрицы.

4. В порах и микропустотах ПКМ может накапливаться капиллярно конденсированная влага, которая превращается в твердую фазу при температурах ниже 0 °С и является источником дополнительных внутренних напряжений, вызывающих образование новых пор, микротрещин и, как следствие, дополнительное понижение прочности ПКМ.

5. Под воздействием УФ-компоненты солнечной радиации даже в арктических условиях поверхность ПКМ подвергается деструкции и микрорастрескиванию и формирует новые источники внутренних напряжений.

6. В наших дальнейших исследованиях предполагается установить количественные соотношения меж-

ду показателями физико-химических превращений связующего (деструкции, пластификации, доотверждения, структурной релаксации, накопления микродефектов и др.) и комплексом деформационно-прочностных показателей ПКМ. Открывается перспектива на количественном уровне обосновать синергизм влияния значимых факторов экстремально холодного климата и детализировать механизм формирования поверхностных пор и трещин на поверхности ПКМ под воздействием УФ-компоненты солнечной радиации в сочетании со скачками внутренних напряжений при замерзании воды и оттаивании льда в поверхностных трещинах, капиллярах и макропорах.

### Библиографический список

1. Long-term durability of polymeric matrix composites. Ed. by K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoepner. 2012. Springer.
2. Ageing of composites. Ed. by R. Martin. 2008. Woodhead Publishing Limited. Cambridge.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5.
4. Ruzek R., Behal J. Certification programme of airframe primary structure composite part with environmental simulation // *International Journal of Fatigue* 2009. Vol. 31. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2008.05.028>.
5. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композиций в результате климатического воздействия // *Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера*. Якутск, 1988.
6. Vapirova 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. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00635852>.
7. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ*. 2014. № 7.
8. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic aging // *Doklady Physical Chemistry*. 2014. Vol. 456. URL: <https://doi.org/10.1134/S0012501614050054>.
9. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов, по данным отечественных и зарубежных источников // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2.
10. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влажнонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2.
11. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9.
12. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. // *Report NASA*. 1987. No. NASA TM-89067.
13. Hoffman D.J., Bielawski W.J. Environmental exposure effects on composite materials for commercial aircraft // *NASA*. CR-187478. 1990.
14. 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 Technical Report 480*. Hampton, Virginia. 1994.
15. Vodicka R. Environmental Exposure of Boron-Epoxy Composite Material // *DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., Melbourne, Australia, DSTO-TN-0309*. 2000.
16. Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T. Durability of Pultruded GFRP through Ten-Year Outdoor Exposure Test // *Polymers*. 2015. Vol. 7. URL: <https://doi.org/10.3390/polym7121525>.
17. Bulmanis V.N., Gunyaev G.M., Krivonos V.V., Mashinskaya G.P., Merkulova V.N., Milyutin G.I., Gerasimov A.A., Kuz'min S.A. Atmospheric durability of polymer-fiber composite in cold climate // *Mechanics of Composite materials*. 1991. Vol. 27. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00808081>.
18. Kychkin A.K., Lebedev M.P., Kychkin A.A., Matveeva O.I., Marachovskii P.S. Investigation of the coefficient of linear temperature expansion of composite rods and heavy concrete // *Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology*. Vol. 1. International Symposium "Engineering

and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2019). 2019. URL: <https://doi.org/10.2991/isees-19.2019.87>.

19. Бабенко Ф.И., Герасимов А.А., Родионов А.К., Сухов А.А., Федоров С.П., Федоров Ю.Ю. Оценка эксплуатационных характеристик полимерных материалов и изделий в условиях холодного климата // Вестник ЯГУ. 2006. Т. 3.

20. Каблов Е.Н., Лебедев М.П., Старцев О.В., Голиков Н.И. Климатические испытания материалов, элементов конструкций, техники и оборудования в условиях экстремально низких температур // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Т. 1. Якутск, 24–29 июня 2013 г. Якутск, Ахсаан, 2013.

21. Петрова А.П. Свойства клеев и материалов на их основе в условиях Арктики. Обзор // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 4.

22. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // Heliyon. 2018. Vol. 4. Article e01060. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01060>.

23. Андреева Н.П., Павлов М.Р. Николаев Е.В., Курносов А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. № 3.

24. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Т. 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М., 2015.

25. Dutta P.K. Structural fiber composite materials for cold regions // J. Cold Reg. Eng. 1988. Vol. 2. URL: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0887-381X\(1988\)2:3\(124\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0887-381X(1988)2:3(124)).

26. Старцев О.В., Медведев И.М., Кротов А.С., Панин С.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натуральных условиях // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 7.

27. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // J. of Composite Materials. 1976. Vol. 10. URL: <https://doi.org/10.1177/002199837601000401>.

28. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer Shear Strength of Polymer Composite Materials During Long Term Climatic Ageing // Polym. Degrad. and Stab. 1999. Vol. 63. URL: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00086-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00086-X).

29. Li H., Xian G., Lin Q., Zhang H. Freeze–thaw resistance of unidirectional-fiber-reinforced epoxy composites // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 123. URL: <https://doi.org/10.1002/app.34870>.

30. Pride R.A. Environment effects of composites for aircraft // CTOL Transport Technol. 1978.

31. Ray B.C., Rathore D. Environmental Damage and Degradation of FRP Composites: A Review Report // Polymer Composites. 2015. Vol. 36. URL: <https://doi.org/10.1002/pc.22967>.

32. Abdelmola F., Carlsson L.A. Water uptake in epoxy matrix with voids: Experiments and modeling. // Journal of Composite materials. 2018. 2018. V. 21.

33. Abdelmola F., Carlsson L.A. State of water in void-free and void-containing epoxy specimens // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2019. Vol. 26. URL: <https://doi.org/10.1177/0731684419833469>.

34. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite materials: 1. Aging mechanisms // Russ. Metall. 2011. № 10. URL: <https://doi.org/10.1134/S0036029511100065>.

35. 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. № 10. URL: <https://doi.org/10.1134/S0036029511100077>.

36. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // Russ. Metall. 2012. № 4. URL: <https://doi.org/10.1134/S0036029512040040>.

37. Tsotsis T.K. Effects of Sub-Freezing Temperatures on Graphite/Epoxy Composite Materials // J. of Engineering Materials and Technology. 1989. Vol. 111. URL: <https://doi.org/10.1115/1.3226492>.

38. Сокова С.Д. Выбор электроизоляционных материалов для ремонта с учетом их совместимости и особенностей эксплуатации // Вестник МГСУ. 2010. № 4.

39. Bansil R., Wiafe-Akenten J., Taaffe J.L. Raman spectroscopy of supercooled water // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. URL: <https://doi.org/10.1063/1.443295>.

40. D'Arrigo G., Maisano G., Mallamace F., Migliardo P., Wanderlingh F. Raman scattering and structure of normal and supercooled water // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. URL: <https://doi.org/10.1063/1.442629>.

41. Morishige K., Yasunaga H., Matsutani Y. Effect of pore shape on freezing and melting temperatures of water // J. Phys. Chem. 2010. Vol. 114. URL: <https://doi.org/10.1021/jp910759n>.

42. Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. // Textile Research Journal. 1981. Vol. 51. URL: <https://doi.org/10.1177/004051758105100909>.

43. Zhou J., Lucas J.P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy // Polymer. 1999. Vol. 40. URL: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00790-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00790-3).

44. Tian H., Wei C., Lai Y., Chen, P. (2018). Quantification of Water Content during Freeze–Thaw Cycles: A Nuclear Magnetic Resonance Based Method. // Vadose Zone Journal. 2018. Vol. 17. № 160124. URL: <https://doi.org/10.2136/vzj2016.12.0124>.

45. Verghese K., Haramis J., Patel S., Senne J., Case S., Lesko J. Enviro-mechanical durability of polymer composites // In book Long Term Durability of Structural Materials / eds by P.J.M. Monteiro, K.P. Chong, J. Larsen-Basse, K. Komvopoulos. 2001. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-008043890-0/50012-2>.

46. ASTM D7792 / D7792M-15. Standard Practice for Freeze/Thaw Conditioning of Pultruded Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites Used in Structural Designs. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2015.

47. Lopez-Anido R., Michael A.P., Sandford T.C. Freeze-thaw resistance of fiber-reinforced polymer composites adhesive bonds with underwater curing epoxy // *J. of Materials in Civil Engineering*. 2004. Vol. 16. URL: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2004\)16:3\(283\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:3(283)).
48. Starzhenetskaya T.A., Davydova N.N. Change of the physico-mechanical properties of fibrous polymer composites exposed to moisture and low temperatures // *Mechanics of Composite materials*. 1996. Vol. 31. URL: <https://doi.org/10.1007/BF00632625>.
49. Heshmati M., Haghani R., Al-Emrani M. Durability of CFRP/steel joints under cyclic wet-dry and freeze-thaw conditions // *Composites Part B*. 2017. Vol. 126. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.011>.
50. Jedidi J., Jacquemin F. Vautrin A. Accelerated hygrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates // *Composites. Part A*. 2006. Vol. 37. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.007>.
51. Karbhari V. M. Response of Fiber Reinforced Polymer Confined Concrete Exposed to Freeze and Freeze-Thaw Regimes. *Journal of Composites for Construction*, 2002. Vol. 6. URL: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0268\(2002\)6:1\(35\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0268(2002)6:1(35)).
52. Awaja F., Zhang S., Tripathi M., Nikiforov A., Pugno N. Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair // *Progress in Materials Science*. 2016. Vol. 83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.007>.
53. Chin J.W. Durability of composites exposed to ultraviolet radiation. / In book: *Durability of Composites for Civil Structural Applications* / ed. by V.M. Karbhari. 2007. Woodhead Publishing Limited. URL: <https://doi.org/10.1201/9781439824399.ch5>.
54. 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. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.028>.
55. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Лаптев А.Б., Пономаренко С.А. К вопросу определения сорбированной влаги в полимерных композиционных материалах // *Труды ВИАМ*. 2017. № 8.
56. Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y.-B., Kumosa M. Synergistic environmental degradation of glass reinforced polymer composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 131. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.025>.