

УДК 678.747.2

Е.В. Николаев¹, С.Л. Барботько¹, Н.П. Андреева¹, М.Р. Павлов¹

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

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-80-89

Рассмотрено влияние повышенной температуры и влагосодержания на основные механические и теплофизические характеристики углепластика и стеклопластика на основе эпоксидного связующего. Выбрана наиболее чувствительная характеристика, по которой будет проводиться расчет энергий активации процессов старения и делаться прогноз сохраняемости свойств полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, эпоксидная матрица, углепластик, стеклопластик, тепловое старение.

The effect of higher temperature and moisture content on basic mechanical and thermal characteristics of carbon fiber and glass fiber plastic based on epoxy binder has been studied. The most sensitive response has been chosen to calculate the activation energies of the aging process and make predictions of retentive properties of polymeric composite materials.

Keywords: epoxy binding, epoxy matrix, layered carbon fiber, fiberglass, heat aging.

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

Доля применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в области авиастроения неуклонно растет [1, 2], улучшаются их рабочие свойства и технология производства [3–8]. Благодаря применению ПКМ в авиационной технике уменьшается масса изделия, повышается весовая нагрузка и скорость, снижается расход топлива и расходы на эксплуатацию.

В рамках создания перспективного двигателя ПД-14 для ближне- и среднемагистрального самолета МС-21 производства ПАО «Корпорация „Иркут“» и ОАО «Авиадвигатель» разработана мотогондола, состоящая на 65% из ПКМ [9]. На протяжении жизненного цикла мотогондолы она подвергается одновременному воздействию климатических и эксплуатационных факторов. Климатические факторы, такие как относительная влажность воздуха и сезонные перепады температур, оказывают наибольшее влияние на свойства ПКМ [10, 11]. Однако на физико-механические характеристики материала мотогондолы двигателя наибольшее влияние оказывает повышенная температура эксплуатации. Воздействие повышенной температуры значительно ускоряет процессы старения, протекающие в полимерных материалах [12]. Скорость и глубина протекания процессов старения, в свою очередь, определяют ресурс и срок службы материала в составе изделия.

В полимерном материале могут протекать процессы структурирования и реструктурирования полимерной матрицы. С повышением температуры увеличивается сегментарное движение в макромолекуле, что приводит к образованию новых связей и релаксации внутренних напряжений.

Движение сегментов макромолекул можно рассмотреть как один из вариантов высокоэластичной деформации. Для описания структурных превращений макромолекулы необходимо определить распределение вероятности конформаций макромолекулы в зависимости от расстояния между концами цепи. Для упрощения расчета предполагается, что макромолекула является свободно сочлененной структурой, т. е. с нулевым барьером вращения вокруг С–С-связи (рис. 1) [13, 14].

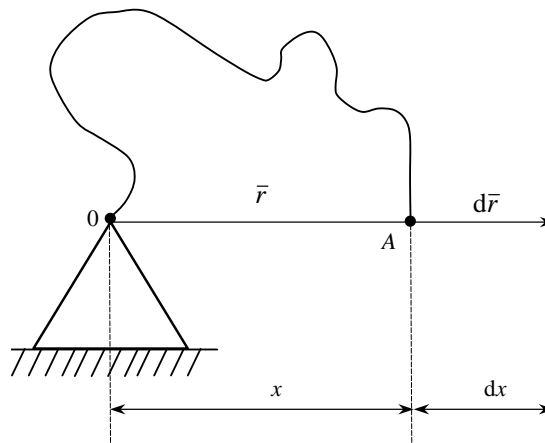


Рис. 1. Схема вероятности конформаций макромолекулы в зависимости от расстояния между концами цепи

Точки 0 и A соответствуют противоположным концам макромолекулы, \bar{r} – расстояние между концами макромолекулы. Вероятность конформации цепи с увеличением расстояния \bar{r} между концами цепи убывает. Вероятность того, что в процессе теплового движения цепь окажется полностью вытянутой, очень мала. Вероятность перемещения конца цепи A во всех направлениях одинакова, поэтому функция распределения – убывающая и четная. Тогда относительно проекции молекулы на ось x распределение описывается следующим уравнением:

$$Y = f(x^2),$$

где Y – функция распределения вероятности конформации (W_x); x – проекция на ось абсцисс расстояния между концами цепи.

Если конец молекулы A переместился на величину $d\bar{r}$, проекция изменилась на величину dx, а вероятность конформации изменилась на величину dW_x . Изменение вероятности конформации описывается выражением:

$$dW_x = f(x^2)dx; \quad dW_x = \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 x^2} dx,$$

где b – константа, характеризующая форму кривой распределения.

Для единичного изменения проекции расстояния ($dx=1$) получаем выражение для плотности вероятности конформации:

$$W_x = \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 x^2}.$$

Зная величину константы b, можно определить среднеквадратичный размер клубка, а зная величину W_x , можно рассчитать количество способов, которыми можно расположить макромолекулу при данном размере.

Релаксация напряжений может протекать по причине разрушения связей в макромолекуле. После отверждения полимерной матрицы часть сегментов макромолекул удерживается в напряженном состоянии пространственной сеткой. Вследствие разрушения части связей, образывавших пространственную сетку, сегменты макромолекул переходят в недеформированное (энергетически более выгодное) состояние.

Однако параллельно могут протекать реакции, приводящие к изменению химического состава полимерной матрицы, такие как термодеструкция и термоокислительная деструкция. При прохождении процесса термодеструкции одни полимеры распадаются до исходных мономеров, а другие дают множество продуктов разложения (деполимеризация и распад по закону случая) [15, 16], когда разрыв любой связи в полимерной цепи равновероятен [17].

Обязательное условие деструкции для органических полимеров – образование активного центра. Первым этапом процесса деструкции является разрыв наиболее слабой связи с образованием свободных радикалов. Свободные радикалы приводят к деполимеризации путем отрыва молекулы мономера с регенерацией активного центра на конце цепи.

Константа скорости отщепления мономера от концевого радикала описывается уравнением Аррениуса:

$$K \approx 10^{13} \cdot e^{-E/RT} [\text{с}^{-1}],$$

где 10^{13} – предэкспоненциальный множитель, равный числу колебаний атомов А и В в связи А–В; $E = E_p - q$, E_p – энергия активации присоединения мономера к макромолекуле; q – теплота присоединения мономера к макрорадикалу; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Чем меньше значение q , тем выше вероятность деполимеризации.

Пример термодеструкции (деполимеризации) макромолекулы органического полимера [14]:

– этап 1 – разрыв основной цепи и образование радикала
 $\sim\text{CH}_2\text{--CHX--CH}_2\text{--CHX}\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HX} + \text{CH}_2\text{--CHX}\sim;$

– этап 2 – деполимеризация макромолекулы
 $\sim\text{CH}_2\text{--CHX--CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{HX} \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{HX} + \text{CH}_2=\text{CHX}$

или отрыв атома водорода от соседней макромолекулы

$\sim\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{HX} + \sim\text{CH}_2\text{--CHX--CH}_2\text{--CHX}\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{--CH}_2\dot{\text{X}} + \sim\text{CH}_2\text{--CHX--CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{X}\sim;$

– этап 3 – распад радикала ($\sim\text{CH}_2\text{--CHX--CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{X}\sim$) по наиболее ослабленной связи и образование макрорадикала со свободной валентностью

$\sim\text{CH}_2\text{--CHX--CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{X}\sim \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{--}\dot{\text{C}}\text{HX} + \text{CH}_2=\text{CX}\sim.$

Для данного примера скорость реакции на первом этапе невысока вследствие высокой прочности связей углерод–углерод в макромолекуле. Первая стадия является лимитирующей для всего процесса термодеструкции. Реакции на последующих стадиях протекают при более низких энергиях активации и приводят к разрушению полимерного материала.

Теплостойкость полимерного материала определяется не только прочностью связей, но и отсутствием условий, способствующих протеканию цепных свободнорадикальных процессов. Одним из основных факторов, который способствует снижению вероятности термодеструкции в полимерных материалах, является затухание цепных процессов благодаря высокому межмолекулярному взаимодействию, затрудняющему процесс перемещения сегментов. Другим фактором, способствующим повышению теплостойкости, является снижение скорости инициирования и образования первых радикалов на первом этапе – эффект Франка–Рабиновича [17].

При реакциях термодеструкции на открытом воздухе необходимо учитывать вклад кислорода – термоокислительная деструкция. Процесс термоокислительной деструкции можно условно разделить на три стадии: зарождение, развитие и разрыв цепи с образованием кетонов, спиртов и кислорода [18]. Термическая деструкция характеризуется прежде всего разрывом наиболее слабой связи, следовательно, определяется энергией диссоциации такой связи.

Определение энергии диссоциации связи производят при температуре, для которой потеря массы полимера в вакууме составляет 50% (рис. 2) [16].

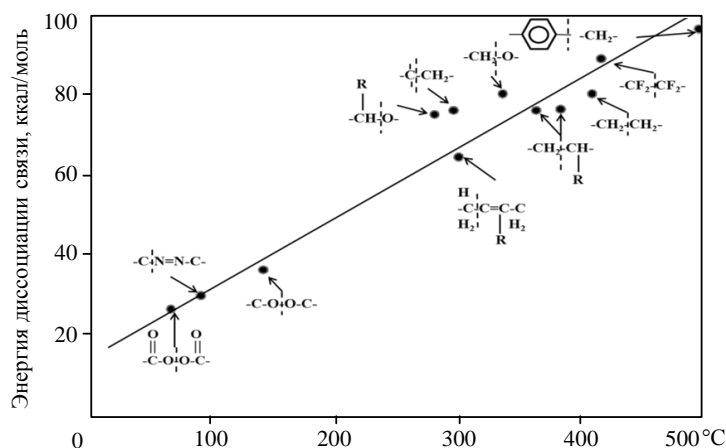


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации связей для разных типов полимеров от температуры, для которой потеря массы в вакууме составляет 50%

В работе рассмотрен подход к выбору режимов теплового старения и расчета энергий активации на основе экспериментальных данных для углепластика и стеклопластика нового поколения на основе эпоксидной матрицы, предназначенных для изделий авиационной техники. Под понятием энергии активации процесса старения в данной работе подразумевается суммарная энергия, необходимая для инициирования протекающих внутри материала процессов, приводящих к снижению прочностных свойств.

Выбор режимов теплового старения основывается на результатах измерений прочностных характеристик, относительного удлинения и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), проведенных в исходном состоянии и при максимальном равновесном влагосодержании, так как сорбированная влага является главным фактором, влияющим на свойства ПКМ [1, 2, 5, 8, 10, 12, 19–22].

Материалы и методы Объекты исследования

Углепластик ВКУ-39 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и углеродной ткани фирмы Porcher (арт. 3692) является конструкционным материалом и предназначен для изготовления створок и наружного кожуха мотогондолы двигательной установки ПД-14.

Стеклопластик ВПС-48/7781 на основе того же эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и стеклоткани фирмы Porcher (арт. 7781) является конструкционным материалом и предназначен для средненагруженных конструкций изделий авиационной техники.

Отверждение углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 осуществляется в вакууме при стандартном режиме.

Связующее ВСЭ-1212 – расплавное эпоксидное связующее, состоящее из модифицированной дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, аминного ароматического отвердителя и термопласта. В состав связующего также 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. Модификацию эпоксидных олигомеров проводили 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 на основе модифицированных эпоксидных олигомеров использовали отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон марки Aradur, который позволяет реализовать высокую теплостойкость и прочность отвержденных матриц.

Методы исследования

Из отформованных панелей углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 размером 300×300×2,5 мм изготовили образцы размером:

- 15×5×2,5 мм – для определения прочности при изгибе по ASTM D7264/D7264M;
- 140×12×2,5 мм – для определения прочности при сжатии по ASTM D6641/D6641M.

Из отформованных панелей углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 размером 300×300×4 мм изготовили образцы размером 155×13×4 мм – для определения прочности при межслойном сдвиге по ASTM D2344/D2344M.

Тепловое старение проводили согласно СТП1-595-11-101-83 и ММ1.595-20-461-2015.

Определение прочности при сжатии и межслойном сдвиге проводили на испытательной машине Тиратест 2200, при изгибе – на машине Тиратест 2300.

Определение интервала и температуры стеклования проводили с использованием прибора ТМА 202 С в соответствии с ASTM E 228-85.

Физико-механические испытания образцов из стеклопластика ВПС-48/7781 и углепластика ВКУ-39 проводили при температурах 20, 120, 140, 150, 160, 170, 180 и 190°C.

Испытания на совместное воздействие повышенной температуры и влажности проводили в автоматизированных климатических камерах при относительной влажности 85% и температуре 60°C по ММ1.595-20-450-2014.

Результаты

Выбор наиболее чувствительной характеристики для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781

Основным критерием выбора режима ускоренного старения полимерных материалов является аналогичность механизмов процессов, протекающих в материале, в условиях естественного и ускоренного старения, т. е. выбор режимов теплового старения ПКМ должен основываться на оценке изменений структуры материала и его прочностных характеристик, которые являются основными объектами контроля при проведении ресурсных и климатических испытаний.

Если старение материала происходит в негерметичных условиях, на ПКМ будет оказывать значительное влияние влага, сорбируемая материалом из окружающей среды, поэтому определение изменения структуры и прочностных характеристик проведено в исходном состоянии и при предельном равновесном максимальном влагосодержании.

Расчет энергии активации процесса теплового старения ПКМ основан на результатах изменения прочностных свойств материалов в зависимости от температуры и продолжительности ее воздействия. Энергия активации является основой для прогнозирования изменения свойств материалов в течение времени, при этом расчет необходимо проводить по наиболее чувствительной характеристике.

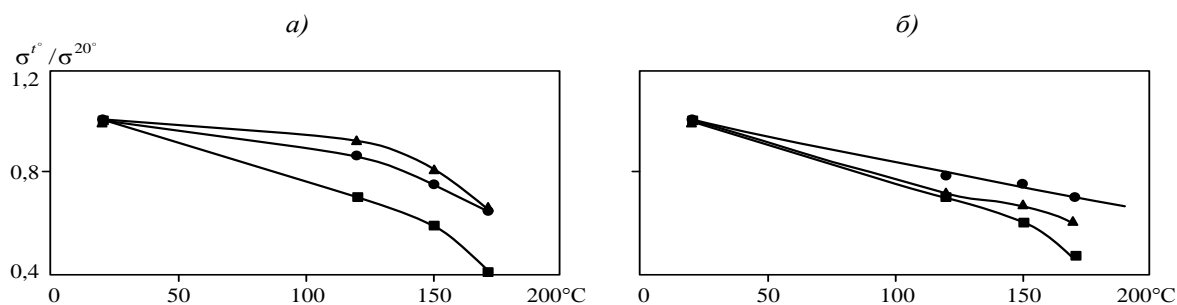


Рис. 3. Кинетические кривые изменения прочностных свойств в зависимости от температуры испытаний для углепластика ВКУ-39 (а) и стеклопластика ВПС-48/7781 (б) при изгибе (●), сдвиге (■) и сжатии (▲)

Для определения наиболее чувствительной характеристики проведены механические испытания материалов в исходном состоянии на прочность при изгибе, сжатии и

межслойном сдвиге. На рис. 3 представлены кинетические кривые изменения прочности при изгибе, сжатии и межслойном сдвиге в зависимости от температуры механических испытаний для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781. Видно, что наиболее чувствительной характеристикой для данных материалов является прочность при межслойном сдвиге.

По изменению данной характеристики строят кинетические кривые теплового старения в зависимости от температуры механических испытаний и сроков экспозиции для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781.

Выбор режимов теплового старения углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781

Для определения режимов теплового старения дополнительно определена кинетическая кривая изменения прочности при межслойном сдвиге в зависимости от температуры механических испытаний при максимальном равновесном влагосодержании для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781.

На рис. 4 представлены кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге в зависимости от температуры механических испытаний в исходном состоянии и при максимальном равновесном влагосодержании для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781.

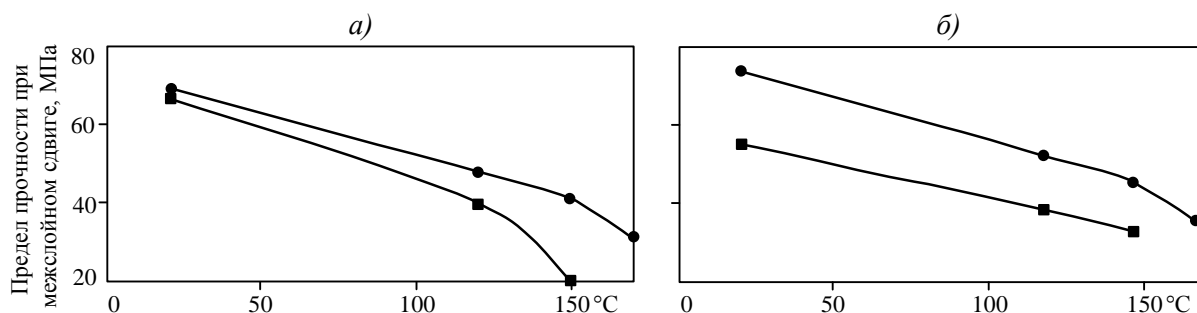


Рис. 4. Кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге в зависимости от температуры испытаний для углепластика ВКУ-39 (а) и стеклопластика ВПС-48/7781 (б) в исходном состоянии (●) и после воздействия температуры и влажности (■)

Вследствие пластифицирующего действия сорбированной влаги значение прочности при максимальном равновесном влагосодержании ниже, чем в исходном состоянии вне зависимости от температуры испытаний.

При температуре механических испытаний 120°C (рабочая температура) снижение прочности от первоначального значения при 20°C в исходном состоянии составляет 71%, а при максимальном равновесном влагосодержании 57%, т. е. разница 14%. При температуре 150°C разница составляет 28%. При температуре 170°C в исходном состоянии снижение прочности составляет 55% от исходного значения, а определить значение прочности при максимальном равновесном влагосодержании не удалось.

При температуре механических испытаний 20°C разница прочности стеклопластика ВПС-48/7781 при межслойном сдвиге в исходном состоянии и при максимальном равновесном влагосодержании составляет 25%, при температуре испытаний 120°C – разница 19%. При температуре 150°C разница составляет 15%, при температуре 170°C в исходном состоянии снижение прочности составляет 52% от исходного значения, а значение прочности при максимальном равновесном влагосодержании определить не удалось.

Для выбора режимов теплового старения также проведено исследование влияния сорбированной влаги на ТКЛР и относительное удлинение для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 (рис. 5).

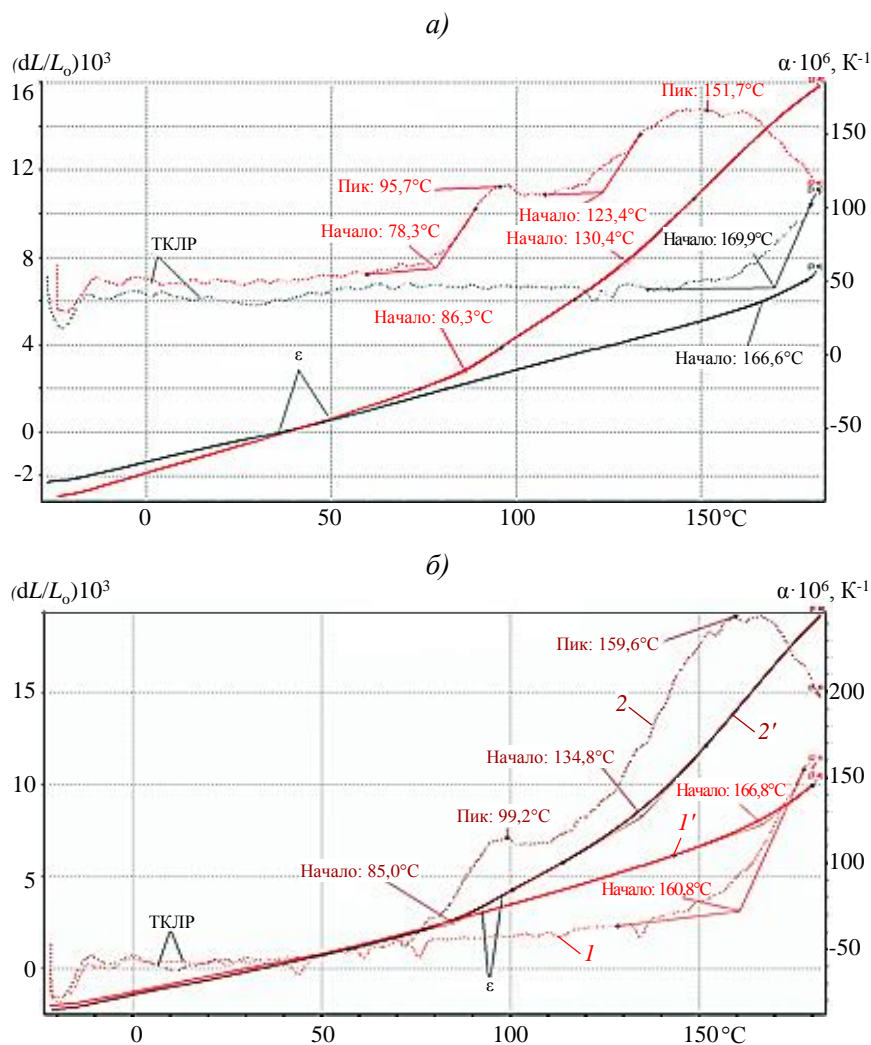


Рис. 5. Изменение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и относительного удлинения (ϵ) для углепластика ВКУ-39 (а) и стеклопластика ВПС-48/7781 (б) в исходном состоянии (I, I') и при максимальном равновесном влагосодержании (2, 2')

По результатам измерения величины ТКЛР и относительного удлинения углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 определили температуру и интервал стеклования (см. таблицу).

Температура и интервал стеклования

Материал	Интервал температур* области стеклования, °С	
	в исходном состоянии	при максимальном равновесном влагосодержании
ВКУ-39	<u>150–180 (30)</u> 167	<u>123–185 (62)</u> 152
ВПС-48/7781	<u>143–180 (37)</u> 167	<u>100–160 (60)</u> 120

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Величины ТКЛР в области рабочих температур в исходном состоянии и при максимальном равновесном влагосодержании для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 имеют различные значения и характер изменения. В исходном состоянии кривая значений ТКЛР до достижения температуры ~140°C имеет прямолинейный характер, значение ТКЛР составляет $50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Воздействие сорбированной

влаги выразилось в появлении дополнительного низкотемпературного излома на кривой относительного удлинения в области 90°C и пика на кривой ТКЛР в области 100°C, диапазон области стеклования расширился с 30–37 до 60–62°C за счет смещения интервала стеклования в область более низких температур.

Наблюдается наличие пика на кривой ТКЛР со значением $160 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 150–160°C при максимальном равновесном влагосодержании, однако в исходном состоянии на кривой ТКЛР пика при данной температуре не наблюдается.

На основе результатов зависимости значений прочности при межслойном сдвиге от температуры испытаний, ТКЛР и кривой относительного удлинения в исходном состоянии и при максимальном равновесном влагосодержании определены режимы теплового старения для углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 (экспозиция при температурах 130, 140, 150, 160 и 170°C – в течение 2000 ч; при температурах 180 и 190°C – в течение 500 ч).

Исследование влияния температуры старения и продолжительности ее воздействия на прочность при межслойном сдвиге углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781

Для углепластика ВКУ-39 представлены кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге при температурах 130–160°C (рис. 6, а) и 170–190°C (рис. 6, б).

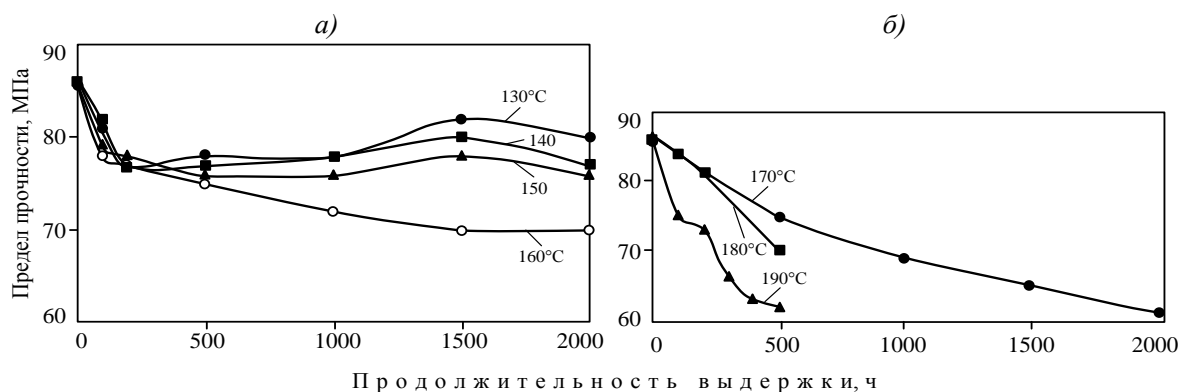


Рис. 6. Кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге для углепластика ВКУ-39 при температурах 130–160°C (а) и 170–190°C (б)

По достижении 200 ч экспозиции при температурах 130–160°C наблюдается снижение прочности при межслойном сдвиге до уровня 90% от исходного значения, что может объясняться протеканием процесса структурирования в полимерной матрице под действием температуры. В течение последующих 1800 ч экспозиции прочность при межслойном сдвиге при температурах 130–150°C не меняется. При температуре испытаний 160°C наблюдается снижение прочности до 80% от исходного значения при сроке экспозиции 1500 ч, после чего значения не меняются. Поскольку у кинетических кривых изменения прочности при межслойном сдвиге при температурах 130–160°C в зависимости от сроков экспозиции не наблюдается монотонного снижения и они близки друг к другу, то для расчетов энергии активации не могут быть применены.

При температурах 170–190°C наблюдается монотонное снижение прочности, при температуре 170°C после 2000 ч экспозиции прочность при межслойном сдвиге составляет ~70% от исходного значения, при температурах 180 и 190°C после 500 ч экспозиции – соответственно 80 и 70%. Данные кинетические кривые будут использованы для расчета энергии активации процесса теплового старения углепластика ВКУ-39.

Для стеклопластика ВПС-48/7781 представлены кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге при температурах 130–160°C (рис. 7, а) и 170–190°C (рис. 7, б).

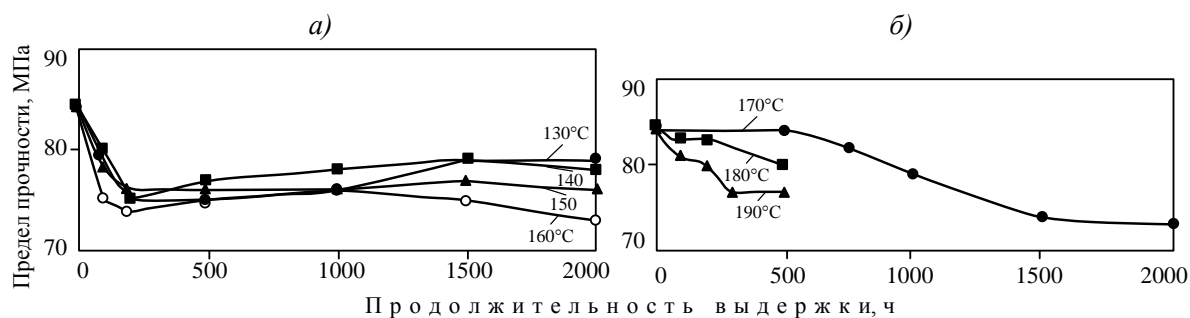


Рис. 7. Кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге для стеклопластика ВПС-48/7781 при температурах 130–160°C (а) и 170–190°C (б)

По достижении 200 ч экспозиции при температурах 130–160°C наблюдается снижение прочности при межслойном сдвиге до уровня 90% от исходного значения и в течение последующих 1800 ч экспозиции прочность при межслойном сдвиге при температурах 130–160°C не меняется. Наблюдается картина, аналогичная картине для углепластика ВКУ-39, и кривые не могут быть использованы для расчета энергии активации процесса старения стеклопластика ВПС-48/7781.

При температурах 170–190°C наблюдается монотонное снижение прочности, при температуре 170°C после 2000 ч экспозиции прочность при межслойном сдвиге составляет ~85% от исходного значения, при температурах 180 и 190°C после 500 ч экспозиции – соответственно 95 и 90%. Данные кинетические кривые будут использованы для расчета энергии активации процесса теплового старения стеклопластика ВПС-48/7781.

Расчет энергии активации процесса теплового старения углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 на основе результатов изменения прочности при межслойном сдвиге в зависимости от температуры и продолжительности ее воздействия будет представлен в третьей части данной работы.

Обсуждение и заключения

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- из ряда характеристических параметров (прочность при изгибе, сжатии и межслойном сдвиге) выбрана наиболее чувствительная характеристика – прочность при межслойном сдвиге;
- установлено влияние сорбированной влаги на прочность при межслойном сдвиге при различных температурах испытаний;
- установлено влияние сорбированной влаги на ТКЛР, кривую относительного удлинения, интервал и температуру стеклования;
- выбраны режимы (температура и продолжительность ее воздействия) теплового старения;
- установлено влияние температуры, продолжительности ее воздействия и получены кинетические кривые изменения прочности при межслойном сдвиге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Firefighting and emergency response study of advanced composites aircraft. 88ABW-2012-0190 / In: Objective 2: Firefighting Effectiveness of Technologies and Agents on Composite Aircraft Fires: distribution A. Approved for public release 10.01.2012. P. 3.
2. Sugita Y., Winkelmann C., La Saponara V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance // Compos. Sci. and Technol. 2010. V. 70. №5. P. 829–839.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.

4. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Туманов А.Т. – инициатор создания композитов / В сб. тез. докл. межотрасл. науч.-технич. конф. «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении». М.: ВИАМ, 2009. С. 6–9.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
6. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
7. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38.
8. Mishra G., Mohapatra S.R., Behera P.R., Dash B., Mohanty U.K., Ray B.C. Environmental stability of GFRP laminated composites: an emphasis on mechanical behavior // Aircraft Eng. and Aerosp. technol. 2010. V. 82. №4. P. 258–266.
9. Николаев Е.В., Коренькова Т.Г., Шведкова А.К., Валева Е.О. Исследование влияния температурных факторов на процесс старения новых полимерных композиционных материалов для мотогондолы авиационного двигателя // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-12-12.
10. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–27.
11. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–423.
12. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов / В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 379–388.
13. Кулезнев В.Н., Ушакова О.Б. Структура и механические свойства полимеров (Конспект курса лекций. Часть 1). М.: МИТХТ, 2006. С. 36–38.
14. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994. 367 с.
15. Madorsky S.L. Thermal degradation of organic polymers. New York: Interscience Publishers, 1964. P. 26.
16. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
17. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. 575 с.
18. Архиреев В.П. Старение и стабилизация полимеров: учеб. пособие. Казань: КГТУ, 2002. 88 с.
19. Mikols W.J., Seferis J.C., Apicella A., Nicolais L. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies // Polym. Compos. 1982. V. 3. №3. P. 118–124.
20. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенков Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков // Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 44–48.
21. 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 натуральных условиях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2015).
22. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. 2012. №6. С. 17–19.