

УДК 678.8

*Е.В. Николаев<sup>1</sup>, М.Р. Павлов<sup>1</sup>, А.Б. Лантев<sup>1</sup>, С.А. Пономаренко<sup>1</sup>***К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОРБИРОВАННОЙ ВЛАГИ  
В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-7-7

*Проведена оценка содержания сорбированной влаги в полимерных композиционных материалах различной природы тремя различными методами физико-химического анализа. Показана возможность применения каждого из используемых методов. Даны рекомендации по выбору условий пробоподготовки исследованных материалов в зависимости от их природы.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, эпоксидное связующее, цианэфирное связующее, углепластик, стеклопластик, натурные климатические испытания, хромато-масс-спектрометрия, титриметрия, ИК Фурье-спектроскопия.

*The content of moisture sorbed in polymeric composite materials of various nature was estimated by three different methods of physico-chemical analysis. The applicability of all analytical methods is shown. Recommendations on preparation conditions for each type of materials studied are proposed.*

**Keywords:** polymer composite materials, epoxy binder, cyanide binder, carbon fiber, fiberglass, natural weathering test, chromatography-mass spectrometer, titrimetry, Fourier infrared spectroscopy.

---

<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**

Одним из наиболее важных факторов при создании техники является назначение ее климатического исполнения. Климатическое исполнение показывает, в каком климате и при каком воздействии внешних факторов может работать тот или иной материал или изделие в течение длительного времени [1–5].

Экономические расчеты показывают, что предупреждение разрушений, аварий и катастроф обходится значительно дешевле, чем их ликвидация. Во всем мире уделяется особое внимание процессам квалификации материалов и мониторингу оборудования технологических процессов, получаемых материалов и состояния конструкций из них [6–9]. В наиболее полном и подробно регламентирующем испытании, эксплуатацию и хранение изделий техники стандарте США (MIL-STD-810G, w/Change 1, 15 April 2014) приведены перечни испытаний для различных видов техники, методы испытаний, на территории земного шара выделены климатические зоны с указанием экстремальных пунктов для каждой из них. Территория РФ по ГОСТ 16350 делится на 14 климатических зон, по ГОСТ 9.039 количество представительных пунктов коррозионной агрессивности атмосферы – более 60.

Как показано в работах [2, 10–24] из всех внешних воздействующих факторов сорбированная влага оказывает наибольшее влияние на механическую прочность полимерных композиционных материалов (ПКМ). Поэтому для изделий из ПКМ наиболее агрессивным считается тропический влажный климат, а их эксплуатация в

климатических зонах с очень холодным или жарким сухим (пустынным) климатом не должна вызывать сопоставимого изменения свойств. Тем не менее очень сухой жаркий климат может приводить к локальному перегреву образцов полимерных материалов и протеканию в них процессов термодеструкции. Для оценки воздействия климатических факторов тропического влажного и очень сухого жаркого климата проведены климатические испытания образцов из ПКМ на климатических площадках компании Q-lab (США) во Флориде и Аризоне соответственно.

Точность прогнозирования сроков службы материала в изделии при воздействии эксплуатационных и климатических факторов во многом зависит от точности проводимых измерений значений свойств и характеристик. А определение влаги в ПКМ является одной из наиболее сложных задач при проведении климатических испытаний.

Существует несколько подходов по определению влагосодержания в ПКМ при проведении климатических испытаний.

*Первый подход* (самый распространенный) заключается в измерении массы образцов материалов в процессе сорбции и десорбции влаги. Данный подход применим при проведении испытаний, не связанных с изменением массы образца за счет эрозии поверхности. В процессе десорбции также невозможно определить количество связанной влаги вследствие того, что выход связанной влаги возможен при температурах  $>110^{\circ}\text{C}$ . Однако для большинства полимеров процесс деструкции начинается при температурах, соизмеримых с температурой выхода связанной влаги из образцов. Таким образом, изменение массы образцов в этом случае происходит за счет протекания двух параллельных процессов: выхода влаги и удаления продуктов деструкции.

*Второй подход* основан на определении влагосодержания при проведении натуральных испытаний. Перед выставлением образцов на натурную экспозицию необходимо провести сушку материалов до стабилизации массы. После проведения натуральных испытаний образцы снимают с экспозиции и сушат до стабилизации массы. Температура сушки зависит от термической стойкости исследуемых материалов. Данный подход позволяет оценить унос массы материала вследствие процесса эрозии поверхности образца как изменение массы образца до начала экспозиции и после. При этом влагосодержание образца определяется по изменению массы в процессе сушки образцов без учета выхода продуктов деструкции и др.

*Третий подход* предполагает прямое определение влаги аналитическими методами, в частности, титрованием по методу Фишера, с помощью газовой хроматографии (например, с масс-спектрометрическим детектированием или газовой хромато-масс-спектрометрией) и ИК Фурье-спектроскопии. Данные методы позволяют более точно определить содержание в материале как связанной, так и свободной влаги. Использование данного подхода осложнено необходимостью выбора условий пробоподготовки: природы растворителя (в зависимости от химической природы полимерной матрицы) – при жидкостной экстракции или температуры – при газофазной экстракции.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.3. «Моделирование и прогнозирование климатической стойкости» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### **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 применения в авиационной технике.

Углепластик ВКУ-27л на основе цианэфирного связующего ВСТ-1208 и углеродной ткани фирмы Porcher (арт. 3692) является конструкционным материалом и предназначен для применения в авиационной технике.

Углепластик ВКУ-46 на основе эпоксидного связующего ВСП-3М и жгутового углеродного наполнителя HTS45 является конструкционным материалом и предназначен для применения в авиационной технике.

Стеклопластик ВПС-48/7781 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и стеклоткани фирмы Porcher (арт. 7781) является конструкционным материалом и предназначен для применения в авиационной технике.

Стеклопластик ВПС-47/7781 на основе цианэфирного связующего ВСТ-1208 и стеклоткани фирмы Porcher (арт. 7781) является конструкционным материалом и предназначен для применения в авиационной технике.

#### *Методы исследования*

Определение влагосодержания в ПКМ проводили титрованием по методу Фишера в соответствии с ГОСТ 11736–78, а также методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (газовой хромато-масс-спектрометрии).

Определение химического состояния поверхностных слоев полимерной матрицы методом ИК Фурье-спектроскопии проводили при следующем режиме:

- диапазон волновых чисел при измерении 4000–600 см<sup>-1</sup>;
- спектральное разрешение 4 см<sup>-1</sup>;
- элемент многократного отражения – кристалл ZnSe;
- глубина проникновения 2 мкм.

#### *Подготовка образцов материалов*

Перед проведением титрования по методу Фишера и хромато-масс-спектрометрическими исследованиями образцы ПКМ измельчали на шаровой мельнице до порошкообразного состояния в герметичных условиях. Затем для титрования по методу Фишера полученный порошок ПКМ в герметичном флаконе помещали в печь для отгонки сорбированной влаги, соединенную с ячейкой кулонометрического титрования. Газофазную экстракцию производили при температуре 105°C.

Для оценки содержания сорбированной влаги методом газовой хроматографии, проводили жидкостную экстракцию из измельченных фрагментов ПКМ небольших размеров (1–2 мм) двумя органическими растворителями: диметилформамидом (ДМФА) и диоксаном.

Для сравнительной оценки содержания сорбированной влаги и ее состояния методом ИК Фурье-спектроскопии, поверхность образцов ПКМ очищали от волокон наполнителя, обнажившихся вследствие эрозии связующего, для обеспечения доступа к полимерной матрице. Затем образец ПКМ помещали на кристалл и определяли ИК спектр, по которому в дальнейшем производили качественную сравнительную оценку.

#### **Результаты и обсуждение**

##### *Метеорологические параметры атмосферы в период экспозиции*

Влагосодержание ПКМ связано со значениями метеорологических параметров атмосферы в период экспозиции, и особенно с их значениями в период, предшествующий съему образцов ПКМ с экспозиции [25, 26]. На рис. 1 показано изменение климатических параметров атмосферы в период экспозиции с февраля 2014 г. по январь 2015 г. Значение температуры воздуха представлено в виде гистограммы, а относительной влажности – в виде кривой, красным цветом обозначаются параметры атмосферы в пустынном

(очень сухом жарком) климате Аризоны, а синим цветом – в тропическом климате Флориды соответственно.

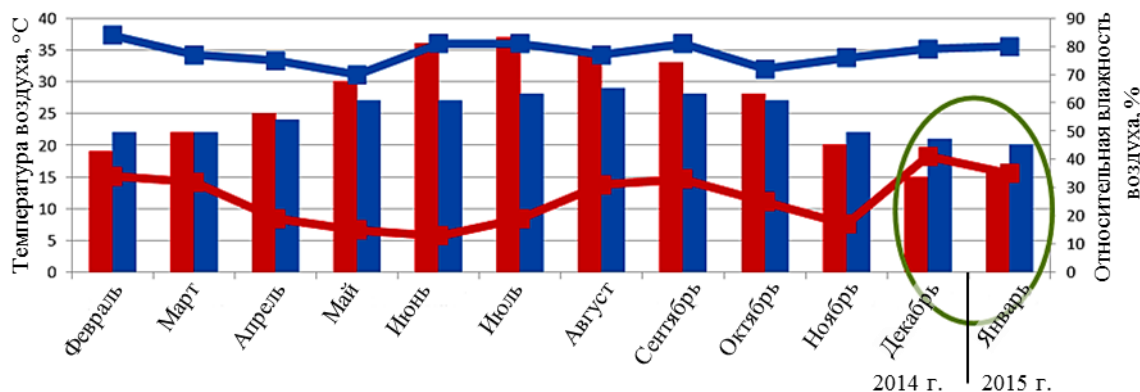


Рис. 1. Изменение температуры и относительной влажности воздуха за период экспозиции образцов углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 в пустынном климате Аризоны (■) и в тропическом климате Флориды (■)

В период с марта 2014 г. по октябрь 2014 г. температура воздуха в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны выше, чем в тропическом климате Флориды. В феврале 2014 г. и в период с ноября 2014 г. по январь 2015 г. значение температуры воздуха в тропическом климате Флориды выше, чем в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны. Значение относительной влажности воздуха за весь период экспозиции образцов в тропическом климате Флориды выше, чем в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны. Однако в декабре 2014 г. и январе 2015 г. наблюдается увеличение количества осадков, что сопровождается ростом относительной влажности воздуха в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны (рис. 2).

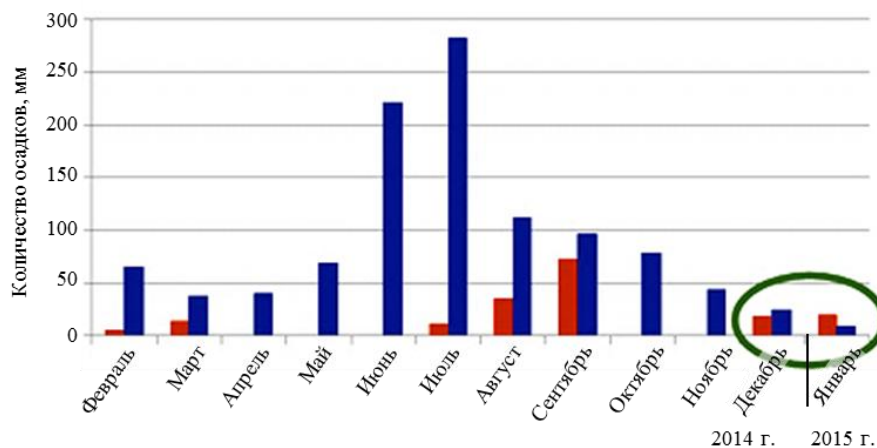


Рис. 2. Интенсивность осадков за период экспозиции в пустынном климате Аризоны (■) и в тропическом климате Флориды (■)

Суммарное количество осадков за период экспозиции в тропическом климате Флориды значительно выше, чем в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны. Однако в декабре 2014 г. количество осадков в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны приближается к количеству осадков в тропическом климате Флориды, а в январе 2015 г. превышает его.

На рис. 3 представлено значение дозы интегральной солнечной радиации (RS) и ультрафиолета (UV) за период экспозиции.

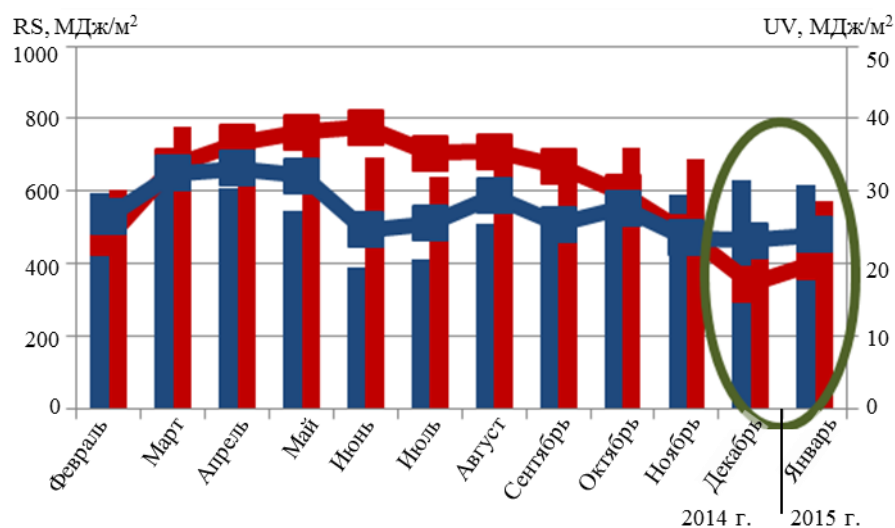


Рис. 3. Доза интегральной солнечной радиации (RS) и ультрафиолета (UV) за период экспозиции образцов углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781 в пустынном климате Аризоны (■) и в тропическом климате Флориды (■)

Значения доз солнечной радиации и ультрафиолета в период с февраля 2014 г. по ноябрь 2014 г. в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны выше, чем в тропическом климате Флориды. В декабре 2014 г. и январе 2015 г. значения количества солнечной радиации и ультрафиолета в климате Флориды становится выше, чем в климате Аризоны. Подобное изменение показателей метеорологических параметров атмосферы объясняется сменой климатических сезонов во Флориде и Аризоне. В табл. 1 представлены суммарные и средние значения параметров атмосферы за период экспозиции в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны и тропическом климате Флориды.

Таблица 1

**Суммарные и средние значения параметров атмосферы за период экспозиции**

Зона экспозиции	Параметр атмосферы				
	средняя температура, °С	средняя относительная влажность, %	количество осадков, мм	интегральная солнечная радиация, МДж/м²	ультрафиолетовая составляющая, МДж/м²
Флорида	24,75	77,75	1078	6614,92	327,41
Аризона	26,25	26,17	177	8053,28	366,23

*Определение влагосодержания в полимерных композиционных материалах титрованием по методу Фишера*

В табл. 2 приведены результаты титрометрических измерений влагосодержания ПКМ, прошедших натурную экспозицию в течение одного года в климате Аризоны и климате Флориды.

На основании полученных результатов можно констатировать, что у материалов на основе эпоксидных связующих (ВКУ-39, ВКУ-46 и ВПС-48/7781) влагосодержание после экспозиции в Аризоне выше, чем во Флориде. Для материалов на основе цианэфирного связующего (ВКУ-27л и ВПС-47/7781) – наоборот.

Таблица 2

**Влагосодержание образцов ПКМ, определенное по методу Фишера**

Материал	Зона экспозиции	Влагосодержание, %
ВКУ-39	Аризона	0,70
	Флорида	0,44
ВКУ-27л	Аризона	0,34
	Флорида	0,50
ВКУ-46	Аризона	0,43
	Флорида	0,34
ВПС-47	Аризона	0,26
	Флорида	0,35
ВПС-48	Аризона	0,42
	Флорида	0,38

Различие во влагонасыщении материалов после экспозиции в Аризоне и Флориде может объясняться химической природой полимерного связующего (количество и природа полярных центров, взаимодействующих с молекулами воды), протеканием процессов релаксации под пластифицирующим действием влаги. Необходимо также учитывать сезонные изменения метеопараметров, особенно на финальных этапах экспозиции. Декабрь 2014 г. и январь 2015 г., предшествующие съему образцов, в Аризоне характеризовались большим количеством выпадающих осадков, чем в тот же период во Флориде.

*Определение влагосодержания в полимерных композиционных материалах по методу газовой хроматографии (с масс-спектрометрическим детектированием)*

Результаты, полученные по методу газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (газовой хромато-масс-спектрометрии) (табл. 3) и по методу Фишера, характеризуются одинаковым характером соотношения содержания влаги для образцов, экспонировавшихся в Аризоне и Флориде.

Таблица 3

**Содержание влаги в образцах ПКМ, полученное методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (газовой хромато-масс-спектроскопии)**

Материал	Зона экспозиции	Влагосодержание в растворителе, %*	
		диоксан	ДМФА
ВКУ-39	Аризона	0,70	0,73
	Флорида	0,48	0,54
ВКУ-27л	Аризона	0,59	0,48
	Флорида	0,64	0,57
ВКУ-46	Аризона	0,48	0,47
	Флорида	0,44	0,40
ВПС-47	Аризона	0,29	0,30
	Флорида	0,37	0,39
ВПС-48	Аризона	0,82	0,65
	Флорида	0,53	0,43

\* Стандартное отклонение полученных значений составляет ~5% (отн.), поэтому значение показателя в сотых долях % носит справочный (расчетный) характер.

Однако при этом значения показателей влагосодержания, полученные методом газовой хромато-масс-спектрометрии, для всех образцов выше по сравнению с результатами, полученными по методу Фишера. По-видимому, это обусловлено большей эффективностью жидкостной экстракции по сравнению с газофазной (проводилась при температурах до 105°C). При условиях газофазной экстракции не происходит выход молекул воды, связанных с полярными центрами полимера водородными связями, а наблюдается только десорбция свободной влаги.

Результаты определения влагосодержания, полученные методом газовой хромато-масс-спектрологии (после экстракции образцов), показывают, что выбор наиболее эффективного экстрагента (растворителя для экстрагирования влаги) значительно зависит от химической природы связующего в ПКМ.

Следует отметить, что определение содержания влаги методом газовой хроматографии требует также определения содержания воды в чистом экстрагенте/растворителе (как и при анализе по методу Фишера), поэтому крайне важно использовать реагенты с минимальным содержанием воды (содержание воды – менее 0,1%).

*Определение влагосодержания в полимерных композиционных материалах по методу ИК Фурье-спектроскопии*

Данный метод применяли для качественной оценки влагосодержания образцов одного и того же материала, подвергавшегося климатическому старению в различных условиях. В качестве примера представлены ИК спектры для стеклопластиков с различной химической природой связующего: ВПС-47/7781 (рис. 4) и ВПС-48/7781 (рис. 5).

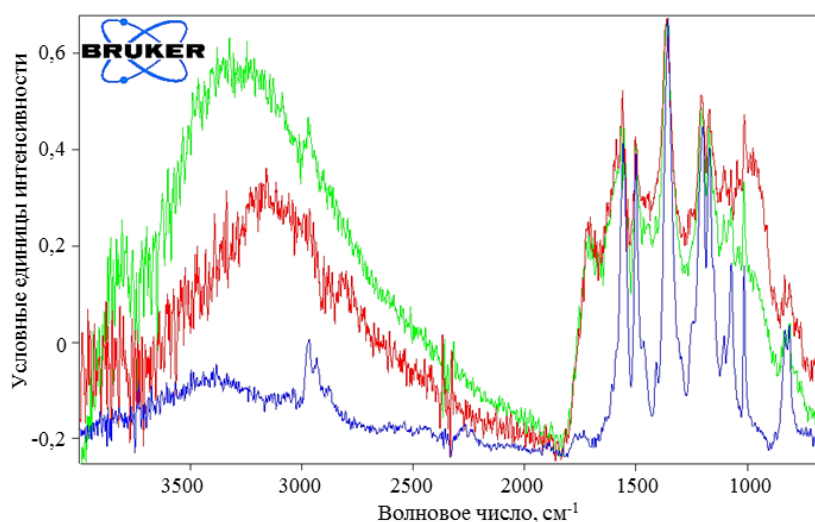


Рис. 4. ИК спектры для стеклопластика ВПС-47/7781 после одного года натурной экспозиции во Флориде (—) и Аризоне (—), а также не подвергавшегося воздействию климатических факторов (—)

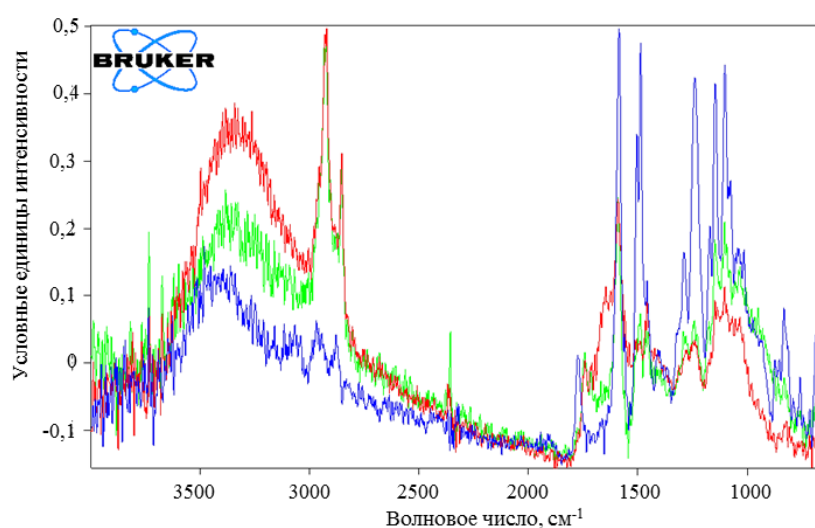


Рис. 5. ИК спектры для стеклопластика ВПС-48/7781 после одного года экспозиции во Флориде (—) и Аризоне (—), а также не подвергавшегося воздействию климатических факторов (—)

После натурной экспозиции как во Флориде, так и в Аризоне, наблюдается рост пика в интервале волновых чисел  $\sim 3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , где расположены основные полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп. Для стеклопластика ВПС-47/7781 можно выделить как рост пика в области  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ , характерного для ОН-групп, связанных водородными связями, так и увеличение пика в области  $3600\text{ см}^{-1}$ , характерного для несвязанных водородными связями гидроксильных групп, входящих в состав полимерной матрицы (R–O–H). Это, наряду с появлением дополнительных пиков в области волновых чисел  $1600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , может свидетельствовать о протекании процессов химической деструкции материала полимерной матрицы и о появлении на поверхности материала дополнительных активных центров.

Для стеклопластика ВПС-48/7781 значительных изменений размера пика в области  $3600\text{ см}^{-1}$  не наблюдается.

Для стеклопластика ВПС-47/7781 высота пика в области волновых чисел  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$  после экспозиции во Флориде выше, чем в Аризоне.

Для стеклопластика ВПС-48/7781 высота пика в области волновых чисел  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$  после экспозиции в Аризоне выше, чем во Флориде.

Полученные соотношения подтверждают результаты, полученные двумя предыдущими методами, однако для количественного определения содержания влаги методом ИК Фурье-спектроскопии необходимо иметь стандартные образцы с известной величиной влагосодержания, а также разработать систему нормирования высоты пиков для связующих каждого класса. Следует также отметить, что метод ИК Фурье-спектроскопии не дает полной картины по влагосодержанию в образце, так как материал сканируется на глубину не более 2 мкм. Однако данный метод позволяет определить влагосодержание в ПКМ послойно, если выполнить нормирование пиков и изготовить микрошлифы материала без изменений содержания влаги.

### Заключения

Результаты определения влагосодержания образцов ПКМ после натурной экспозиции в пустынном (очень сухом жарком) климате Аризоны и тропическом климате Флориды, полученные тремя различными методами, показали, что все три метода можно применять для оценки влагонасыщения материала в процессе климатических испытаний.

Метод газовой хроматографии – по сравнению с титрованием по методу Фишера – позволяет получить более высокие значения содержания влаги (по-видимому, за счет большей эффективности жидкостной экстракции по сравнению с газофазной) и подходит для оценки общего содержания влаги в образцах. Однако при этом необходим подбор наиболее эффективного экстрагента-растворителя (в зависимости от природы полимерного материала).

Титрование по методу Фишера с предварительной газофазной экстракцией является более универсальным методом и при правильном подборе температуры экстракции может обеспечить определение как свободной, так и связанной влаги (путем сравнения с результатами, полученными методом газовой хромато-масс-спектрометрии).

Метод ИК Фурье-спектроскопии является неразрушающим методом контроля и позволяет осуществлять контроль поверхностных изменений влагосодержания непосредственно в процессе климатического старения.

Полученные величины влагосодержания в различных ПКМ свидетельствуют о том, что на процессы сорбции-десорбции влаги влияет как химическая природа материала, так и сезонные изменения метеорологических параметров: длительная экспозиция в сухом жарком климате Аризоны приводит к большему влагосодержанию, чем экспозиция во влажном климате Флориды – за счет изменения погодных условий в

последние 1–2 мес испытаний, т. е. в период, предшествующий снятию образцов с экспозиции.

Использование метода ИК Фурье-спектроскопии для периодической оценки влагосодержания при проведении экспозиции и проверка методами газовой хромато-масс-спектрометрии и титрованием по методу Фишера в лаборатории после снятия образцов позволит установить закономерности сорбции-десорбции влаги в зависимости от метеопараметров атмосферы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2001. №1. С. 3–8.
3. СНиП 28.13330.2012. Защита строительных конструкций от коррозии. М.: Мин-во регионального развития РФ, ФАУ «ФЦС», 2012. 54 с.
4. FWHN-RD-01-156. Nace Corrosion 2010 Wrap-Up report. 19 p. URL: <http://www.nace.org> (дата обращения: 05.04.2017).
5. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.04.2017).
6. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // *Нефтепромышленное дело*. 2008. №9. С. 61–65.
7. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // *Нефтепромышленное дело*. 2009. №3. С. 44–46.
8. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // *Нефтегазовое дело*. 2011. №5. С. 232–242.
9. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов // *Практика противокоррозионной защиты*. 2016. №2 (80). С. 36–57.
10. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Павлов М.Р., Столянков Ю.В. Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-86-94.
11. 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.
12. 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*. 2010. №12. С. 40–46.
13. 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. Vol. 70. No. 5. P. 829–839.
14. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов // *75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбил. науч.-технич. сб.* М.: ВИАМ, 2007. С. 379–388.
15. 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. Vol. 3. No. 3. P. 118–24.
16. 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.
17. 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 behaviour // *Aircraft Eng. and Aerospace Technol.* 2010. Vol. 82. No. 4. P. 258–266.
  18. 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.
  19. 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: 06.04.2017).
  20. Firefighting and emergency response study of advanced composites aircraft. Objective 2: Firefighting Effectiveness of Technologies and Agents on Composite Aircraft Fires. Distribution A: Approved for public release; distribution unlimited. 88ABW-2012-0190. January 10, 2012.
  21. 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.-технич. журн.* 2015. №12. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11.
  22. 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.-технич. журн.* 2016. №1. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-10-10.
  23. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 3. Расчет энергии активации и теплового ресурса полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №5 (41). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
  24. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №6 (42). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.
  25. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Алексахин В.Н., Зуев А.В., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства углепластика КМУ-11ТР // *Сб. докл. VIII науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2010»*. М.: ВИАМ, 2010. Ч. II. С. 111–115.
  26. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Гращенков Д.В. Московский центр климатических испытаний ФГУП «ВИАМ» – региональный центр испытаний материалов в представительной зоне умеренного климата // *Там же*. С. 202–208.