

УДК 539.24

Е.О. Валевин<sup>1</sup>, В.О. Старцев<sup>1</sup>, И.В. Зеленина<sup>1</sup>

## ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ, ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ВЛАГОПЕРЕНОС В УГЛЕПЛАСТИКЕ МАРКИ ВКУ-38ТР

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-118-128

*Методами термогравиметрии, анализа 3D-изображений рельефа поверхности и кинетики влагопереноса проведено исследование механизма термостарения и физико-химических превращений при действии повышенных температур в углепластике марки ВКУ-38ТР. По результатам профилометрии доказано, что степень деструкции поверхностного слоя исследуемого углепластика зависит от продолжительности воздействия рабочей температуры и ее значения. Показано существенное влияние термостарения на влагопоглощение углепластика.*

**Ключевые слова:** *тепловое старение, углепластик, рельеф поверхности, термоокислительная деструкция, прочность, влагосодержание, коэффициент диффузии влаги.*

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

## THERMAL AGING, SURFACE DEGRADATION AND WATER TRANSFER IN CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC VKU-38TR

*Using the methods of thermogravimetry, analysis of 3D images of the surface topography and kinetics of moisture transfer, the mechanism of thermal aging and physicochemical transformations under the influence of elevated temperatures in carbon fiber reinforced plastic VKU-38TR is studied. According to the results of profilometry, it was proved that the degree of destruction of the surface layer of the studied carbon fiber reinforced plastic depends on the duration of exposure to the operating temperature and its value. The significant effect of thermal aging on the moisture absorption of carbon fiber reinforced plastic is shown.*

**Keywords:** *thermal aging, carbon fiber reinforced plastic, surface topography, thermal oxidative degradation, strength, moisture diffusion coefficient.*

---

<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

К числу важных инновационных разработок ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. является создание углепластиков (УП) для термонагруженных узлов и агрегатов газотурбинных двигателей (спрямляющие лопатки, лопатки высокоскоростной ступени компрессора, воздухозаборник, входное устройство сепаратора) и размеростабильных конструктивных элементов (обтекатель, носок крыла, элероны, киль), работающих при температурах, превышающих 300 °С [1–6]. Для изготовления деталей и узлов из полимерных композиционных материалов (ПКМ), рассчитанных на рабочую температуру 300 °С и более, применяют материалы на основе полиимидных и фталонитрильных полимерных матриц [7–16]. Для этих целей разработан УП марки ВКУ-38ТР на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31 и среднемодульного углеродного волокна Т-800.

Под воздействием факторов внешней среды происходит старение УП, проявляющееся в необратимых изменениях его структуры и свойств [17]. Если доминирующим фактором воздействия является температура, то для определения работоспособности УП изучают кинетику и механизм термостарения. Для этого производят выдержку образцов материалов при температурах эксплуатации с контролем потери массы, измерением показателей свойств и исследованием физико-химических превращений структурно-чувствительными физическими методами [18–22].

В работах [5, 23] изучена стойкость углепластика марки ВКУ-38ТР к воздействию высоких температур и показано, что этот УП способен сохранять упруго-прочностные свойства до 1000 ч при температуре 300 °С и до 200 ч при температуре 330 °С.

Целью данной работы является исследование с помощью методов термогравиметрии [19], анализа 3D-изображений рельефа поверхности [21, 22] и кинетики влагопереноса [23–25] механизма термического старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур в углепластике марки ВКУ-38ТР с учетом полученных ранее данных об изменении прочностных показателей этого материала [5, 26].

### Материалы и методы

Исследовали конструкционный углепластик марки ВКУ-38ТР на основе фталонитрильного связующего марки ВСН-31, которое представляет собой смесь порошкообразных продуктов – тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты 4,4'-(*m*-фенилендиокси)дифталонитрила и аминного отвердителя, и равнопрочной ткани марки УТ-900И из среднемодульного углеродного волокна марки Т-800 (ТУ1916-001-45680943–2010). Связующее марки ВСН-31 в расплавленном виде представляет собой низковязкую подвижную жидкость и перерабатывается в пластики безавтоклавным методом [4, 5, 26]. Углепластик изготавливали в виде плит по технологии поперечной вакуумной пропитки сухого пакета ткани расплавом связующего с последующим прессовым формованием по ступенчатому режиму с конечной температурой формования  $300 \pm 5$  °С и последующей термообработкой при температуре  $350 \pm 5$  °С. Плотность углепластика марки ВКУ-38ТР составляет  $1570 \pm 10$  кг/м<sup>3</sup>, содержание матрицы в исследуемом углепластике составляет 30–36% (по массе) [4–6].

Тепловое старение образцов УП проводили при температурах  $300 \pm 2$  °С в воздушной атмосфере в течение 1000 ч и при температуре  $330 \pm 2$  °С в течение 200 ч.

Необратимые структурные и химические превращения в материале после старения исследовали методом кинетики влагопереноса аналогично работам, представленным в [17–19]. Для исследования сорбции влаги из плит углепластика марки ВКУ-38ТР подготовили серию образцов размером 50×50×2 мм. Перед началом испытаний образцы кондиционировали в течение 88 ч при температуре  $23 \pm 2$  °С и относительной влажности  $50 \pm 5\%$  в условиях, исключающих воздействие света (ГОСТ 12423–2013). После кондиционирования образцы в держателях, выполненных из нержавеющей стали и обеспечивающих равномерную циркуляцию влажного воздуха, помещали в испытательную камеру с температурой  $60 \pm 2$  °С и относительной влажностью  $85 \pm 3\%$  в течение 64 сут. При экспонировании образцы периодически извлекали, удаляли с поверхности влагу с помощью фильтровальной бумаги и производили контроль массы на аналитических весах с ценой деления 0,0001 г и классом точности I (ГОСТ Р 53228–2008).

Влагоперенос в УП моделировали вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянными граничными условиями аналогично работам, представленным в [24–26]. Для каждого образца определяли предельное влагосодержание  $M_0$  и коэффициент диффузии  $D$ . Примеры аналогичного моделирования показателей влагопереноса представлены в работах [17–19, 23–26].

Для оценки рельефа поверхности исследуемого материала использовали лазерный сканирующий микроскоп, позволяющий за одно сканирование получить трехмерную матрицу значений высоты поверхности исследуемой области  $M[i, j]$ , где  $i=1, 2, \dots, 768, j=1, 2, \dots, 1024$ . Размер сканируемой области, а также шаг сканирования между точками матрицы определяются выбранным объективом. Максимальное разрешение составляет 0,125 мкм в горизонтальной плоскости и 0,01 мкм в вертикальном направлении. Методика вычисления показателей профиля поверхности и распределения высоты неоднородностей образцов УП аналогична работам, представленным в [17, 18].

### Результаты и обсуждение

Методом термогравиметрического анализа определена температура начала деструкции отвержденного связующего марки ВСН-31, составляющая 520 °С как в окислительной, так и в инертной среде, а методом дифференциальной сканирующей калориметрии в обоих случаях выявлен экзотермический максимум при температуре 520–530 °С [4]. Поэтому при однократном температурном нагреве основные процессы деструкции связующего марки ВСН-31 происходят без участия кислорода воздуха.

В случае продолжительной высокотемпературной выдержки в воздухе термоокислительная деструкция имеет ярко выраженный характер. На рис. 1 показаны кинетические кривые изменения массы для образцов углепластиков марки ВКУ-38ТР, термообработанных на воздухе (рис. 1, а) и в инертной среде (рис. 1, б), при воздействии температур 350, 375 и 400 °С [23]. Из приведенных данных видно, что образцы углепластика, термообработанного в инертной среде, имеют меньшие значения величины потери массы за один и тот же промежуток времени и меньшую скорость ее потери. Следовательно, данный пластик более устойчив к воздействию высоких температур.

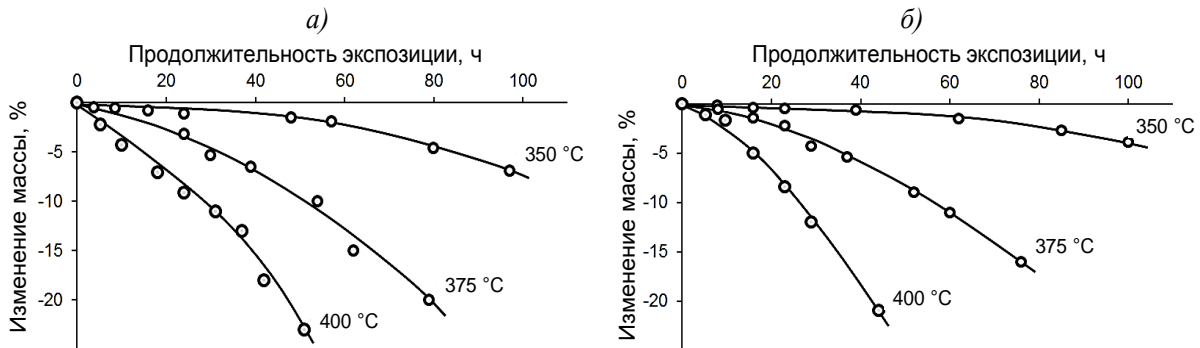


Рис. 1. Потеря массы образцов углепластика марки ВКУ-38ТР, подвергнутых термической обработке на воздухе (а) и в инертной среде (б)

Для расчета кажущейся энергии активации  $E_i$  (кДж/моль) процесса теплового старения, характеризующей скорость процесса старения, использовали экспоненциальную зависимость Аррениуса, характерную для активационных процессов, имеющую вид:

$$E_i = R \frac{T_j T_{j+1}}{T_{j+1} - T_j} \ln \frac{\tau_{T_j}}{\tau_{T_{j+1}}}, \quad (1)$$

где  $T_j, T_{j+1}$  – температуры испытаний, К;  $j=1, 2, \dots, (n-1)$ ;  $\tau_{T_j}$  и  $\tau_{T_{j+1}}$  – продолжительность испытаний до достижения соответствующего значения показателя  $X_i$  при температурах  $T_j$  и  $T_{j+1}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R=8,31$  Дж/(моль·К)).

Критерием корректности использования формулы (1) для ускоренных испытаний является совпадение (или незначительное отклонение) значений  $E_i$  для любых пар температур испытаний  $T_j$  и  $T_{j+1}$ . В этом случае продолжительность испытаний до достижения определенного заданного значения потери массы при любой температуре испытания рассчитывают по формуле

$$\ln \tau_{T_j} = \frac{E_i(T_{j+1} - T_j)}{RT_j T_{j+1}} + \ln \tau_{T_{j+1}}. \quad (2)$$

Обработка проведенных измерений показала, что при температурах испытаний от 300 до 400 °С вычисленные по формуле (1) значения кажущейся энергии активации  $E_i$  отличаются по абсолютной величине не более чем на 10–12%, что позволило определить ее значение:  $E_i = 47,8$  кДж/моль. Установлено, что экспериментально полученные кинетические кривые изменения массы образцов фталонитрильной матрицы и углепластиков на ее основе удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса, вследствие чего процесс теплового старения может рассматриваться как имеющий активационную природу.

Используя полученное по формуле (1) значение средней энергии активации, рассчитали ожидаемую потерю массы при температурах старения 300 и 330 °С и построили кривые (рис. 2). На рис. 2 также приведены кривые потери массы, полученные экспериментальным путем, при тепловом старении образцов углепластика, термообработанного в инертной среде. Видно, что экспериментальные и расчетные данные потери массы имеют близкие значения, что подтверждает допустимость использования предлагаемого расчета для определения изменения массы при интересующих температурах без проведения длительного эксперимента.

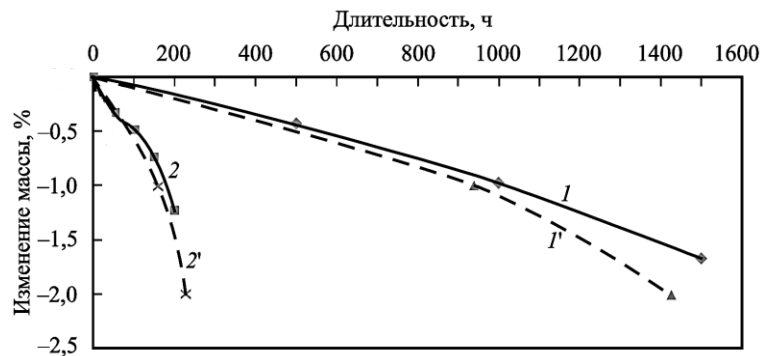


Рис. 2. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (1', 2') значения потери массы образцов углепластика при температурах 300 (1 и 1') и 330 °С (2 и 2')

Микрофотографии поверхности образцов углепластика в исходном состоянии и после старения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч представлены на рис. 3.

Изменение внешнего вида поверхности характерно для полимерных композиционных материалов (ПКМ), подвергнутых окислительной деструкции под воздействием агрессивных факторов внешней среды, которые наблюдались, например, в работах [17, 18, 20–22, 23–25]. Видно, что в исходном состоянии волокна плотно и равномерно расположены на поверхности и скрыты слоем полимерной матрицы. После длительной выдержки при повышенных рабочих температурах поверхностный слой матрицы разрушается и рельеф поверхности становится отчетливо выраженным.

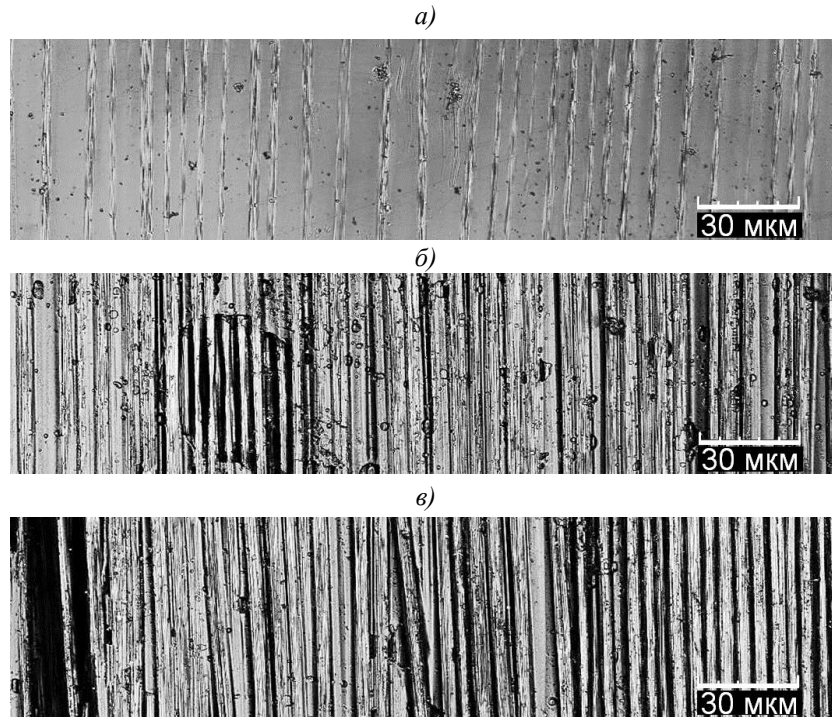


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов углепластика марки ВКУ-38ТР в исходном состоянии (а) и после термостарения при температуре 300 °С в течение 1000 ч (б) и при температуре 330 °С в течение 200 ч (в)

Проведен анализ полученных изображений поверхности и построены профили поверхности и распределения высот неоднородностей образцов углепластика марки ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после теплового старения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч, рассчитанные по аналогии с работами [17, 18] (рис. 4).

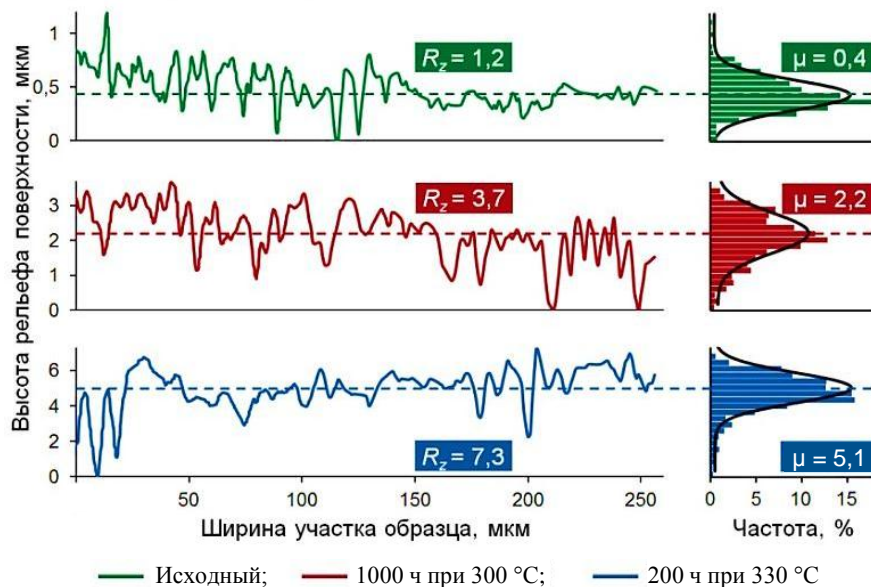


Рис. 4. Профили поверхности и распределение высот неоднородностей образцов углепластика марки ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после термостарения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч

Результаты этих профилометрических исследований показывают, что поверхностный слой УП за 200 ч теплового старения при температуре 330 °С разрушает в большей степени, чем за 1000 ч выдержки при температуре 300 °С. Высота рельефа поверхности увеличивается с 1,2 до 3,7 и 7,3 мкм соответственно. При этом подтверждается предположение, что изменение массы углепластика обусловлено уносом полимерной матрицы в поверхностном слое при термоокислительной деструкции.

Изменение величины высоты рельефа поверхности (поверхностного слоя полимерной матрицы) в результате потери массы углепластика в первом приближении можно описать линейной зависимостью (рис. 5).

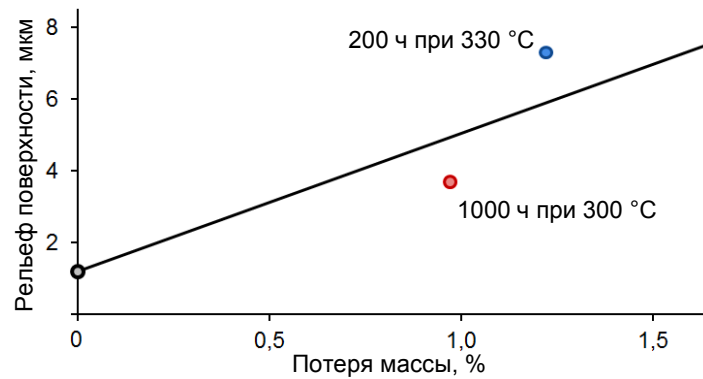


Рис. 5. Взаимосвязь высоты рельефа поверхности и потери массы углепластика марки ВКУ38-ТР после термостарения при температуре 300 °С в течение 1000 ч и при температуре 330 °С в течение 200 ч

Проведенные ранее измерения механических показателей позволили установить [4, 6, 26], что в исходном состоянии при комнатной температуре предел прочности при статическом изгибе ( $\sigma_{в.и}$ ) углепластика марки ВКУ-38ТР составляет 670 МПа (ГОСТ 25604–1982), а предел прочности при межслойном сдвиге  $\tau_{13}=40$  МПа (РД 50-675–88). При обработке результатов изучения термического старения УП [26] выявлены линейные зависимости между относительными величинами этих показателей от потери массы образцов для всех изученных температур старения (от 200 до 350 °С) в течение 30–1500 ч (рис. 6). В соответствии с закономерностью, рассмотренной в статье [27], для одних и тех же значений потери массы величина показателя  $\tau_{13}$ , определяемого состоянием связующего, уменьшается значительно, чем показателя  $\sigma_{в.и}$ , падение которого сдерживается стабильностью углеродного наполнителя (ткани марки УТ-900И).

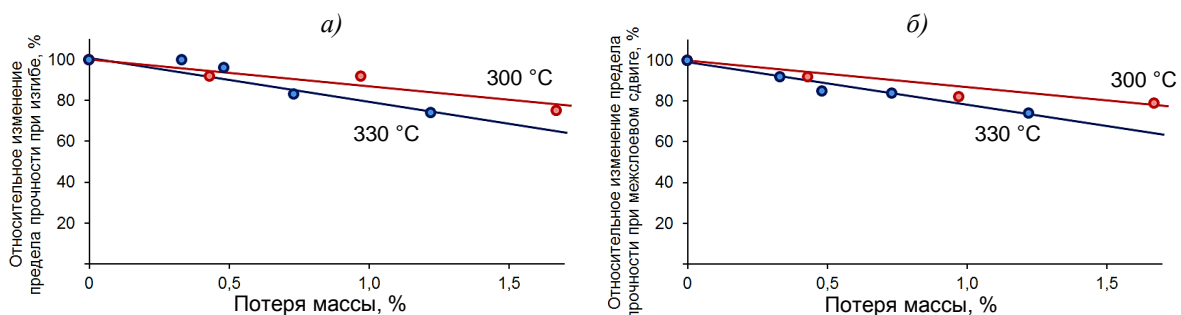


Рис. 6. Зависимости относительных механических показателей углепластика марки ВКУ-38ТР, измеренных при комнатной температуре, от потери массы образцов после термостарения при температурах 300 и 330 °С: предел прочности при изгибе (а); предел прочности при межслойном сдвиге (б)

Далее для оценки изменения влагопереноса в состаренных образцах углепластика марки ВКУ-38ТР проведены термовлажностные испытания в его исходном состоянии и после теплового старения и построена кинетика относительного изменения массы образцов (рис. 7).

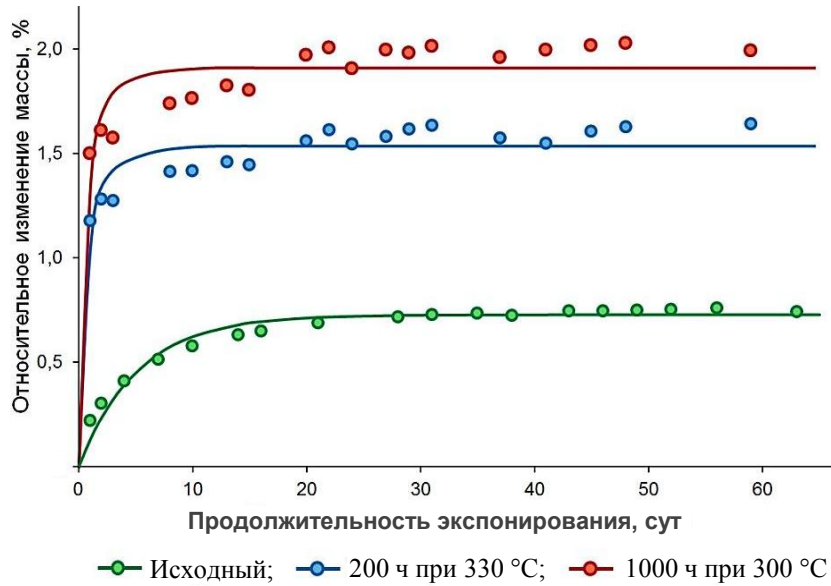


Рис. 7. Кинетика относительного изменения массы образцов ВКУ-38ТР при термовлажностных испытаниях в исходном состоянии и после теплового старения (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модель Фика) [17]

Значения коэффициентов диффузии и предельного влагосодержания, рассчитанные по аналогии с работами [17–19, 23–25], приведены на рис. 8.

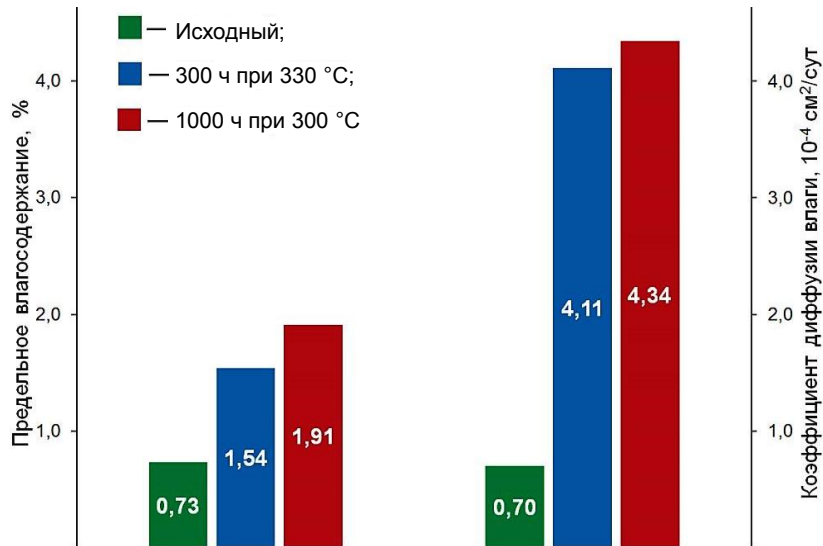


Рис. 8. Значения предельного влагосодержания и коэффициентов диффузии влаги образцов углепластика ВКУ-38ТР в исходном состоянии и после термостарения

Выполненные расчеты подтверждают закономерность, рассмотренную для ПКМ, экспонированных в открытых климатических условиях [17–21, 23–25, 27–30] или

в условиях открытого космоса [31–33]: предельное влагонасыщение и коэффициент диффузии влаги увеличиваются по мере деструкции поверхности ПКМ. Закономерность, представленная на рис. 9, устанавливает линейную связь потери массы при термоокислительной деструкции поверхности УП марки ВКУ-38ТР с его предельным влагонасыщением вне зависимости от температуры термического старения.

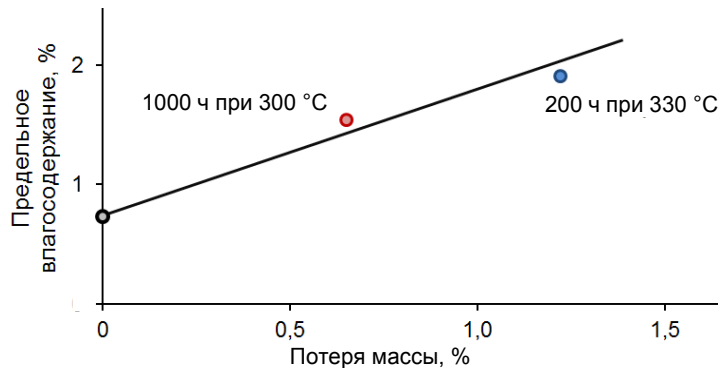


Рис. 9. Взаимосвязь предельного влагонасыщения и потери массы углепластика марки ВКУ-38ТР после термостарения при температуре 300 °C в течение 1000 ч и при температуре 330 °C в течение 200 ч

В работах [26, 34] показано, что для образцов углепластика после длительного увлажнения в стационарном режиме при температуре 60 °C и относительной влажности 85% в течение 1 мес предел прочности при изгибе при температуре 300 °C уменьшается не более чем на 12% относительно образцов в исходном неувлажненном состоянии.

После наработки теплового ресурса при температуре 300 °C в течение 1000 ч и последующего увлажнения значения равновесного влагопоглощения увеличиваются более чем в 2 раза по сравнению с образцами, не подвергнутыми тепловому старению. Таким образом, с увеличением влагопоглощения и ростом дефектности поверхности материала можно ожидать более существенное изменение свойств материалов не только за счет теплового старения, но и за счет последующего влияния влажности.

Главным фактором воздействия повышенной температуры, приводящей к снижению значений свойств, при эксплуатации термостойких ПКМ является значительная деградация поверхности материала (увеличение высоты рельефа поверхности с 1,2 до 3,7 и 7,3 мкм в зависимости от температуры старения) в процессе наработки теплового ресурса, что в свою очередь приводит к существенному увеличению коэффициентов диффузии влаги и повышению сорбционной способности материала. Таким образом, влияние сорбированной влаги в процессе эксплуатации изделий из ПКМ с рабочими температурами >250 °C является актуальным вопросом и требует дальнейшего исследования.

### Заключения

1. Методами термогравиметрии, анализа 3D-изображений рельефа поверхности и кинетики влагопереноса проведено исследование механизма теплового старения и физико-химических превращений при действии повышенных температур на углепластик марки ВКУ-38ТР.

2. Профилометрическими исследованиями доказано, что поверхностный слой углепластика марки ВКУ-38ТР за 200 ч теплового старения при температуре 330 °С разрушает в большей степени, чем за 1000 ч выдержки при температуре 300 °С. Высота рельефа поверхности увеличивается с 1,2 до 3,7 и 7,3 мкм соответственно. При этом выявлено, что потеря массы УП марки ВКУ-38ТР обусловлена термоокислительной деградацией фталонитрильной матрицы в поверхностном слое.

3. Показано существенное влияние термостарения на влагопоглощение. Экспонирование образцов УП марки ВКУ-38ТР при температурах 300 и 330 °С приводит к увеличению его предельного влагосодержания в 2,1 и 2,6 раза, а коэффициента диффузии влаги – в 5,9 и 6,2 раза.

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

#### **Библиографический список**

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. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Особенности изготовления термостойких углепластиков и изделий из них // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №1. С. 34–40.
6. Гуляев И.Н. Опыт ВИАМ в разработке высокотемпературных ПКМ // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы III Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 29 нояб. 2018 г.). М.: ВИАМ, 2018. С. 27–36.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
8. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Хохлова Л.Ф. и др. Углепластики на основе полимеризующихся имидов АПИ-2 // Вопросы авиационной науки и техники. Сер.: Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 1985. С. 12–19.
9. Domingues D.D., Jones H.N., Keller T.M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites // Polymer Composites. 2004. Vol. 25. No. 5. P. 554–561.
10. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer // Polymer. 2005. Vol. 46. No. 13. P. 4614–4618.
11. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
12. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1. С. 57–62.
13. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 1998. Vol. 36. P. 1885–1890.

14. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1988. Vol. 26. P. 3199–3212.
15. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M., Sorathia U. Phtalonitrile-glass fabric composites // *Polymer Composites*. 1997. Vol. 18. No. 1. P. 816–822.
16. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phtalonitrile-carbon fiber composites // *Polymer Composites*. 1996. Vol. 17. No. 6. P. 816–822.
17. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
18. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
19. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде // *Перспективные материалы*. 2004. №1. С. 20–26.
20. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. I. Оценка влияния значимых факторов воздействия // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. №12. С. 7–16.
21. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования ранних стадий старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2020. №1. С. 15–21.
22. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов // *75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ»: юбил. науч.-техн. сб.* М.: ВИАМ, 2007. С. 379–388.
23. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // *Doklady Physical Chemistry*. 2014. Vol. 456. No. 1. С. 77–81.
24. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №7. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.
25. Панин С.В. Исследование изменения рельефа поверхности и влагопереноса в полимерных композиционных материалах в процессе климатического старения: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2015. 131 с.
26. Валева Е.О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2018. 130 с.
27. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58.
28. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера, 1988. 32 с.
29. Vapirov Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Vol. 30. No. 2. P. 190–194.
30. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенко 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.

31. Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В. и др. Акустическая спектроскопия полимерных композитных материалов, экспонированных в открытом космосе // Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред: труды Всерос. науч.-техн. конф. / под ред. О.В. Старцева, Ю.Г. Ворова. Барнаул: Изд-во АГУ, 1997. С. 32–39.
32. Issoufov V.V., Krotov A.S., Startsev O.V. et al. Moisture diffusion properties of carbon/epoxy and glass/epoxy composite materials after exposure to low earth orbit space environment // Water Transport in Synthetic Polymers. New York, 2003. P. 179–189.
33. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
34. Гуляев И.Н., Зеленина И.В., Валева Е.О., Шведкова А.К. Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №3 (139). С. 55–61.