

Научная статья

УДК 539.32:620.179.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-147-168

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ Часть 1. Анализ теоретических и экспериментальных результатов (обзор)

В.О. Старцев¹, А.М. Варданын¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Изменение комплекса деформационно-прочностных показателей углепластиков при старении в реальных условиях эксплуатации сопровождается необратимым изменением их термического расширения. В первой части обзора рассмотрено действие температуры, термоциклов, влажности, солнечной радиации, механических нагрузок и других внешних факторов на коэффициенты линейного теплового расширения армирующих наполнителей, термореактивных полимеров и однонаправленных углепластиков в направлении армирования, в трансверсальном направлении и перпендикулярно плоскости армирования.

Ключевые слова: углеродное волокно, связующие, углепластик, коэффициент линейного теплового расширения, модуль упругости, прочность, термоциклы, влагонасыщение, пластификация, доотверждение, деструкция, микротрещины, старение, прочность

Для цитирования: Старцев В.О., Варданын А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 1. Анализ теоретических и экспериментальных результатов (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-147-168.

Scientific article

INFLUENCE OF EXTERNAL INFLUENCES ON THE COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION OF CARBON FIBER PLASTICS Part 1. Analysis of theoretical and experimental results (review)

V.O. Startsev¹, A.M. Vardanyan¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The change in the set of deformation-strength parameters of carbon fiber reinforced plastics during aging under real operating conditions is accompanied by an irreversible change in their thermal expansion. In the first part of the work, the effect of temperature, thermal cycles, humidity, solar radiation, mechanical loads and other external factors on the coefficients of linear thermal expansion of reinforcing fillers, thermosetting polymers, unidirectional carbon fiber in the reinforcement direction, in the transverse direction and perpendicular to the reinforcement plane is considered.

Keywords: carbon fiber, binders, carbon plastics, coefficient of linear thermal expansion, modulus of elasticity, strength, thermal cycles, moisture saturation, plasticization, post-curing, destruction, microcracks, aging, strength

For citation: Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient of linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 1. Analysis of theoretical and experimental results (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-147-168.

Введение

Углепластики наряду со стеклопластиковыми, базальтопластиковыми, органопластиковыми и другими полимерными композиционными материалами (ПКМ) на основе терморезистивных связующих [1] используются во многих отраслях машиностроения [2–4]. Конструктивные элементы, изготовленные из этих материалов, при эксплуатации подвергаются механическим нагрузкам, действию кислорода, химически активных газов и жидкостей, солнечному и радиационному облучению, температурно-влажностному циклированию. В результате таких воздействий происходит старение ПКМ – изменение комплекса деформационно-прочностных показателей R , ограничивающее возможность их дальнейшего применения [5, 6].

В научно-технической литературе накоплена обширная информация о коэффициентах сохраняемости механических показателей ПКМ – $k_R = (R/R_0)$, где R – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_t, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b) и межслойном сдвиге (τ, G), измеренные после различных сроков внешнего воздействия; R_0 – исходные значения соответствующих показателей. Авторы работы [7] в эпоксидном углепластике одной из первых разработок определили уменьшение значений σ_t на 49 % после 10 термоциклов от -50 до $+150$ °С в сухой атмосфере азота. Аналогичным образом [8] после 11 лет пребывания в условиях теплого влажного климата показатели k_R для углепластика марки КМУ-1 на основе эпоксифенольного связующего, измеренные при комнатной температуре, составили 0,6–0,9 от исходных значений, а при температуре измерений 200 °С уменьшились до 0,34–0,69. При использовании полимерных матриц с повышенной стойкостью к воздействию температуры и влаги старение ПКМ замедляется, однако показатели k_R для различных материалов достигали 0,7–0,8 от исходных значений после экспонирования в различных климатических зонах [9–11], в открытом космосе [12] и после радиационного облучения [13]. Существенное изменение показателей R обнаруживается после термообработки [14, 15], термовлажностного циклирования [16], действия статических и циклических механических нагрузок [17, 18].

Изменение показателей R для ПКМ при различных внешних воздействиях сопровождается изменением их коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) [7, 8, 12–15]. Этот показатель важен как для сохранения размерной стабильности конструктивных элементов, так и для выявления физико-химических и структурных превращений в полимерных матрицах и армирующих наполнителях. Современная экспериментальная техника (дилатометры, термомеханические анализаторы) позволяет измерять с высокой точностью характеристики термического расширения ПКМ в широком интервале температур, включающем стеклообразное и высокоэластическое состояние полимерных матриц [19, 20]. Однако взаимосвязь изменения значений КЛТР (ГОСТ 32618.2–2014, ГОСТ Р 57708–2017) с показателями R для ПКМ после действия различных агрессивных факторов изучена недостаточно, что и определяет цель данной работы. Основное внимание в ней направлено на особенности термического расширения углепластиков как представителей ПКМ, наиболее стойких к старению [6, 10].

КЛТР для полимерных матриц, наполнителей и ПКМ

Коэффициент линейного теплового расширения (α) определяется как относительное изменение линейных размеров тела, происходящее в результате изменения его температуры на 1 °С при постоянном давлении

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

где l – длина образца; T – температура.

Для анизотропных ПКМ КЛТР представляет собой тензор второго ранга

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

В наиболее удобном для анализа однонаправленном ПКМ его термическое расширение характеризуется тремя КЛТР:

– $\alpha_{11} = \alpha_1$ – в направлении, совпадающем с направлением волокон в плоскости армирования;

– $\alpha_{22} = \alpha_2$ – в трансверсальном направлении, т. е. перпендикулярно направлению волокон в плоскости армирования;

– $\alpha_{33} = \alpha_3$ – в направлении, перпендикулярном плоскости армирования.

Величины показателей α_1 , α_2 , α_3 зависят от значений КЛТР полимерных матриц (α_m) и армирующих углеродных волокон (α_f), их структуры, состава, объемного содержания и структуры армирования в углепластике [21]. Значения КЛТР типовых углеродных волокон и термореактивных полимерных матриц, измеренные при комнатной температуре, представлены в многочисленных литературных источниках (табл. 1), например в работах [21–25], и используются для моделирования показателей α_1 , α_2 , α_3 .

Для однонаправленных ПКМ в направлении армирования показатель α_1 выражается с хорошей точностью через показатели компонентов соотношением [7, 21, 24, 26]

$$\alpha_1 = \frac{E_{fL}\alpha_{fL}V_f + E_m\alpha_mV_m}{E_{fL}V_f + E_mV_m}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости; V – объемное содержание; индексы f и m относятся к наполнителю и полимерной матрице соответственно; индекс L обозначает продольное направление волокна.

В трансверсальном направлении однонаправленных ПКМ показатель α_2 вычисляется с помощью микромеханической модели [26]

$$\alpha_2 = (\alpha_{fH} + \alpha_{fL}v_f)V_f + \alpha_m(1 + v_m)(1 - V_f) - \alpha_1[v_fV_f + v_m(1 - V_f)], \quad (4)$$

где в дополнение к обозначениям соотношения (3) индекс H показывает трансверсальное направление; v – коэффициент Пуассона.

Другим распространенным вариантом нахождения показателя α_2 является соотношение

$$\alpha_2 = \alpha_{fH}\sqrt{V_f} + \alpha_m(1 - \sqrt{V_f})\left(1 + V_f v_m \frac{E_{fL}}{E_m}\right). \quad (5)$$

Наряду с выражениями (4) и (5) используются и другие соотношения [24, 26–28] для расчета параметра α_2 , учитывающие анизотропию модулей упругости, коэффициентов Пуассона, объемное содержание компонентов и геометрическую форму пространственной упаковки волокон.

В направлении, перпендикулярном плоскости армирования, показатель α_3 вычисляется по формулам, аналогичным выражениям (4) и (5), с учетом замены E_{fL} на E_{fH} .

При использовании соотношений (3)–(5) обычно предполагается неизменность или незначительное изменение значений КЛТР для армирующих наполнителей [21, 29] в интервале температур эксплуатации ПКМ (табл. 1) [30–38].

Отрицательные значения α_{fL} для углеродных волокон, указанные в табл. 1, становятся положительными для α_{fH} и изменяются в пределах от $10 \cdot 10^{-6}$ до $26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [22, 24, 27, 29, 39]. Подобные результаты получены для волокна IM7 в работе [40]: при значениях $E_{fL} = 276 \text{ ГПа}$ и $E_{fH} = 19,5 \text{ ГПа}$ значения КЛТР соответственно равны $\alpha_{fL} = -0,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{fH} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

**Значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР)
для армирующих волокон при комнатной температуре**

Волокна	Марка	Модуль упругости E , ГПа	КЛТР: $\alpha_f \cdot 10^6$, K^{-1}	Литературный источник
Углеродные	AS4	235	-0,40	[29]
	AS	235	-0,41	[21]
	HTS	237	-0,50	
	HMS	640	-0,58	
	Thornel 50	390	-0,68	
	T-300JB	230	-0,61	[30, 31, 32]
	ЛЖУ-35	373	-0,75	
	ЛУ-24П	350	-1,8	
	T300	230	-0,41	[33]
	T700S	230	-0,38	
	T800H	294	-0,56	
	T1100G	324	-0,50	
M35J	343	-0,73		
M55J	540	-1,1		
Органические	Kevlar-49	112–131	-2,0	[21, 34, 35]
	SVM	125–130	$\pm 1,0$	
	Terlon	130–150	-2,0	
Стекланные	E	72–81	4,9–6,0	[36, 37]
	C	68,9	6,3	
	R	85,5	3,3	
	A	68,9	7,3	
	AR	72–74	6,5	
S	73–88	1,6–2,9		
Базальтовые	РБ 13-800-76	76–87	4,0	[36, 38]
Борные	AVCO	380–400	4,9	[21]

В отличие от параметра α_f показатели α_m для полимерных матриц существенно возрастают при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние [15, 27, 41–45]. Характерные примеры этой закономерности представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Сравнение значений коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР)
отвержденных термореактивных полимеров в стеклообразном состоянии
и при переходе в высокоэластическое состояние**

Полимер	Температура стеклования T_g , °C	КЛТР: $\alpha_m \cdot 10^6$, K^{-1}		Литературный источник
		$T < T_g$	$T > T_g$	
Углепластик JC-02A на основе DGEBA	120	75	40–118	[27]
Углепластик T700/JC-02A в трансверсальном направлении	120	45	45–70	
Ненасыщенный полиэфир Crystic 272	30	80–100	100–160	[41]
Стеклопластик E-glass/Crystic 272 в трансверсальном направлении	30	40–60	60–130	
Эпоксид на основе бисфенола А Epicote 828	100	50–60	60–120	
Стеклопластик E-glass/Epicote 828 в трансверсальном направлении	100	25–30	30–65	
Эпоксид DER 332 на основе DGEBA	89	60	180	[42]
Эпоксид DER 332 на основе DGEBA + 2 % (по массе) воды	62	59	140	
Эпоксидолаки D.E.R. 354	142	64	191	[43]
Эпоксидолаки D.E.N. 425	144	63	181	
Эпоксидолаки D.E.N. 431	166	62	175	
Эпоксидолаки D.E.N. 438	192	62	157	
Эпоксидолаки D.E.N. 425 + 2,47 % (по массе) воды	144	72	160	[44]
Эпоксидолаки ЭНФБ	140	75	117	[45]
Эпоксифенол 5-211Б	70	80	190	
Эпоксид ВСЭ-1212 в углепластике ВКУ-39 (перпендикулярно плоскости армирования)	158	70	190	[15]
Эпоксид ВСЭ-1212 в стеклопластике ВПС-48/7781 (перпендикулярно плоскости армирования)	170	60	180	
	181	32	50–250	

Изменение КЛТР углепластиков под воздействием внешних факторов

При анализе результатов влияния внешнего воздействия на свойства углепластиков и других ПКМ необходимо учитывать изменение свойств как армирующих компонентов, так и полимерных связующих. Многочисленными исследованиями [8–10, 12, 13] установлено, что доминирующими причинами старения являются физико-химические и структурные превращения в полимерных матрицах. Поэтому рассмотрим, как изменяются их значения КЛТР под действием главных факторов старения. Из данных, приведенных в предыдущем разделе, понятно, что для этого следует рассматривать характер изменения значений α_m для отдельно отвержденных полимеров или показатели α_2 и α_3 для ПКМ с учетом параметра V_m .

В табл. 3 показан пример сопоставления параметров α_1 , α_2 и α_3 углепластиков на основе эпоксидных связующих марок 977-2 и 5320 с показателями α_m отдельно отвержденных матриц, проведенного в работе [46]. Видно, что для разных вариантов армирования показатель α_3 наиболее сопоставим с параметром α_m .

Таблица 3

Сравнение значений коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) для эпоксидных матриц и углепластиков на их основе [46]

Углепластик	КЛТР: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
	α_m	α_1	α_2	α_3
IM7/977-2 (однонаправленный, 32 слоя)	55,8	-0,76	36,3	36,0
IM7/977-2 (на основе ткани простого плетения, 16 слоев)	56,0	4,0	3,2	56,5
T650/5320 (на основе ткани сатинового переплетения, 16 слоев)	53,7	3,0	2,4	45,2

Влияние температуры и термоциклов

Сетчатые полимеры в стеклообразном состоянии характеризуются структурной нестабильностью, так как после завершения режимов отверждения и охлаждения их свободный объем, энтропия и энтальпия больше, чем в равновесном состоянии. Если такой полимер выдерживать при температурах меньше температуры стеклования T_g , то происходит его физическое старение [14, 47, 48]. Понятие «физическое старение» введено для того, чтобы исключить из рассмотрения изменение свойств полимеров, вызванных химическими реакциями («химическим старением»). При физическом старении сетчатых полимеров вследствие процессов релаксации в стеклообразном состоянии уменьшается свободный объем и возрастают межмолекулярное взаимодействие, плотность, модули упругости, хрупкость [14, 47].

В работе [47] эффекты физического старения продемонстрированы на примере эпоксидного полимера Fiberite 934, отвержденного при температуре 121 °С с последующим доотверждением при 177 °С. Охлаждение проведено со скоростью 0,5 °С/мин. Дополнительно изучен углепластик на основе полимера Thornel 300. Образцы из полимера Fiberite 934 термообработывали 20 мин при температуре 260 °С для полного отверждения и удаления остатков влаги, а затем выдерживали при 80, 110 и 140 °С до 69 сут в темноте, чтобы снизить вероятность химического старения. При выбранных режимах испытаний обнаружено уменьшение ударной вязкости, предельной деформации при растяжении, показателя механического затухания, скорости ползучести, предельного влагонасыщения. Обнаруженные изменения объяснены концепцией свободного объема, уменьшение которого ограничивает молекулярную подвижность и повышает жесткость полимера Fiberite 934.

После длительной выдержки при температуре 140 °С значение КЛТР для полимера Fiberite 934 в стеклообразном состоянии снизилось с $52 \cdot 10^{-6}$ до $38 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. При

температуре $T > T_g$ значение КЛТР повысилось с $314 \cdot 10^{-6}$ до $515 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что объясняется восстановлением свободного объема при возрастании температуры [14, 47].

Проявлением физического старения является уменьшение избыточного свободного объема в отвержденных сетчатых полимерах или связующих ПКМ, которое может происходить в виде усадки образцов при нагреве и при температуре, приближенной к температуре стеклования. Примеры такой структурной релаксации показаны в работах [27, 38, 42, 44]. В эпоксидном полимере на основе DGEBA (диглицидилового эфира бисфенола А) измерения линейных размеров образцов с помощью термомеханического анализатора DuPont 910 показали усадку при температурах $T_g \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ [42]. Подобная усадка наблюдалась для термостойких эпоксидных полимеров марок ЭХДИ и ТС [38] при измерениях на линейном dilatометре с регистрацией перемещений многоэлементным фотоприемником [19]. Усадка исчезала при повторном сканировании, что доказывает наличие внутренних напряжений в исходном состоянии отвержденных полимеров и их отсутствие или несущественное влияние после нагрева. При этом даже разовый нагрев вызвал возрастание температуры T_g , определенное по независимым критериям термического анализа [20, 49]: со 174 до 180 $^\circ\text{C}$ – в полимере ТС и со 176 до 209 $^\circ\text{C}$ – в полимере ЭХДИ, которое обусловлено химической реакцией (доотверждением). По данным работы [27], для углепластика на основе DGEBA показатель α_2 также имеет локальный минимум вблизи температуры стеклования, глубина которого возрастает с увеличением пористости. В полиэфирной матрице SYNOLITE 8388 P2, наполненной рубленными углеродными и стеклянными волокнами, при повторном нагреве до температуры 250 $^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение значений КЛТР и в стеклообразном, и в высокоэластическом состояниях [50], что можно объяснить доотверждением (по аналогии с работой [43]). В работе [51] исследован КЛТР комбинированных шнуров из стеклянных и органических волокон, показано влияние напряжений на значение КЛТР арамидных волокон.

Релаксационные процессы, обусловленные локальными и сегментальными типами молекулярной подвижности сетчатых полимеров, при физическом старении существенно зависят от химического строения и плотности сшивки ν [48].

Обычно в сетчатых полимерах и ПКМ на их основе не достигается полного отверждения. Поэтому температура обычно вызывает дополнительную сшивку [15]. Если материал выдерживается при повышенной температуре в воздушной среде, то в нем, кроме физического старения и сшивки, могут происходить процессы окисления и деструкции, признаком которых является изменение массы образцов [52].

Под воздействием температуры из-за физического старения и протекания химических реакций значения КЛТР сетчатых полимеров могут как возрастать, так и уменьшаться [38, 42, 47, 48, 50]. Надежным признаком доотверждения являются повышение температуры T_g полимера и уменьшение усредненного размера межузлового фрагмента пространственной сетки M_c , определяемого соотношением [43]

$$M_c = \frac{3F\rho RT}{E_\infty}, \quad (6)$$

где ρ – плотность полимера; F – фронт-фактор, учитывающий отклонение пространственной сетки от идеальной; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; E_∞ – модуль упругости полимера в высокоэластическом состоянии. С помощью соотношения (6) структуру сетчатого полимера в высокоэластическом состоянии можно характеризовать также плотностью сшивки $\nu = \rho/M_c$ [43].

Возрастание параметров T_g и ν в эпоксиноволачном полимере существенно уменьшило его значение КЛТР в высокоэластическом состоянии (табл. 4) [43]. Подобное

снижение значений α_3 в высокоэластическом состоянии для связующего ВСЭ-1212 выявлено в работе [15] при термостарении и доотверждении углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781.

Таблица 4

Влияние массы межзвенового фрагмента пространственной сетки эпоксиполимерного полимера на значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) [43]

Полимер	Температура стеклования, °С	Модуль упругости в высокоэластическом состоянии E_∞ , МПа	Масса среднего межзвенового размера цепи M_c , кг/моль	КЛТР: $\alpha_m \cdot 10^6$, К ⁻¹	
				$T < T_g$	$T > T_g$
DER 354	142	13,3	1,0	64	191
DEN 425	144	19,2	0,73	63	181
DEN 431	166	25,7	0,57	62	175
DEN 438	192	57,8	0,22	61	157

Результат химического старения (термоокисления) эпоксидного полимера представлен в работе [53]. После выдержки полимера при температурах от 170 до 230 °С в течение 1500 ч на поверхности образцов образовался окисленный слой толщиной 140±5 мкм. Термомеханический анализ показал уменьшение значений α_m окисленного слоя со $114 \cdot 10^{-6}$ до $65 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ в стеклообразном состоянии и аналогичное уменьшение с $303 \cdot 10^{-6}$ до $202 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ в высокоэластическом состоянии. По данным динамического механического анализа, после термоокисления эпоксидного полимера его температура T_g повысилась со 110 до 155 °С и возросло значение E_∞ . В соответствии с соотношением (6) химическая реакция увеличила плотность сшивки и уменьшила значение КЛТР.

Влияние плотности сшивки на значения КЛТР отвержденного полимера может измениться в стеклообразном состоянии. Например, в работе [54] использовано 22 различных ускорителя отверждения, чтобы получить полимеры на основе фенолформальдегидных новолачных смол с изменением плотности сетки ν с $4,0 \cdot 10^{-3}$ до $10,4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. По мере увеличения ν закономерно возрастала температура стеклования – со 156 до 215 °С, и при $T > T_g$ показатель α_m уменьшился со $170 \cdot 10^{-6}$ до $160 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. В противоположность этому при температуре $T < T_g$ значение α_m возросло с $6,3 \cdot 10^{-1}$ до $7,2 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Такая зависимость наблюдается в тех случаях [54–56], когда при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние более густая сетка препятствует плотной упаковке макроцепей и снижает эффективность межмолекулярного взаимодействия и значения модулей упругости сетчатого полимера.

Таким образом, изменение значений КЛТР сетчатого полимера под воздействием температуры является следствием физического старения и химических реакций доотверждения и деструкции.

Образование микротрещин является еще одним важнейшим результатом воздействия температуры на углепластики и другие ПКМ. Закономерности этого явления подробно проанализированы в работах [57, 58]. Из-за различий значений α_f и α_m (табл. 1 и 2) в отвержденных ПКМ – благодаря высокой адгезионной связи между матрицами и наполнителями – возникают внутренние напряжения растяжения в матрицах (σ_{mL}^T) и напряжения сжатия в волокнах (σ_{fL}^T), определяемые соотношениями [59]

$$\sigma_{mL}^T = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} [(\alpha_f - \alpha_m)(T - T_0)], \quad (7)$$

$$\sigma_{fL}^T = -\frac{V_m}{V_f} \alpha_{mL}, \quad (8)$$

зависящими от температуры отверждения T_0 , температуры измерений T , КЛТР компонентов, модулей упругости E и объемного содержания V матриц и волокон.

В условиях эксплуатации разность температур $T - T_0$ может превышать 200–300 °С [2, 6, 30], поэтому внутренние напряжения составляют 40–60 МПа и более [57], т. е. соизмеримы с величиной прочности композитов в трансверсальном направлении [6, 31, 35]. Поэтому при термоциклировании ПКМ создаются периодические скачки внутренних напряжений, генерирующие микрорастрескивание полимерных матриц. Микрорастрескивание способствует уменьшению деформационно-прочностных показателей и КЛТР для ПКМ [57, 58]. Эта закономерность доказана теоретически [60, 61] и подтверждена экспериментально [27, 36–39].

Например, в работе [7] для 12-слойного эпоксидного углепластика с укладкой [$\pm 45^\circ$] после 1000 термоциклов от -50 до $+150$ °С в сухой атмосфере азота из-за образовавшихся микротрещин показатели σ_t , E_t и α_1 в продольном направлении снизились на 32, 14 и 70 % соответственно.

В работе [16] изучено влияние термоциклирования на свойства однонаправленного углепластика марки Сусом 5276-1. Материал подвергли 2100 циклам в интервале температур от -50 до $+70$ °С. Термоциклирование вызвало увеличение температуры T_g на 6 °С и уменьшение значений α_2 на 16 %, что является признаком доотверждения [43]. Однако при этом предел прочности при растяжении в трансверсальном направлении $\sigma_{тН}$ уменьшается на 29 %, а модуль упругости $E_{тН}$ – на 4 %. Следовательно, при данном воздействии главной причиной уменьшения значений КЛТР в стеклообразном состоянии эпоксидной матрицы является образование микротрещин. Авторы аналогичного исследования углепластика при термоциклировании в вакууме с наложением ультрафиолетового (УФ) облучения [62] объяснили снижение значений КЛТР деструкцией и удалением связующего. Однако потери массы углепластика не превысили 1,3 %, тогда как значения показателей α_1 , α_2 и α_3 уменьшились на 5–30 %, что указывает на доминирующую роль микроповреждений полимерной матрицы.

Во всех случаях КЛТР и механические показатели углепластиков уменьшались экспоненциально от числа термоциклов. Это подтверждено результатами испытаний ПКМ на поверхности орбитальных космических станций [12, 63], где главными факторами воздействия космического пространства за 4–12 лет экспонирования были 24000–71000 термоциклов, которым подвергались ПКМ (углепластики КМУ-3л, КМУ-4л) в вакууме при периодическом УФ-облучении Солнца. Температура поверхности, подвергающейся воздействию термоциклов, изменялась с -50 до $+110$ °С.

Влияние 300 термоциклов в диапазоне температур от -196 до $+140$ °С на свойства однонаправленного и тканевого углепластика марки Сусом 5320-1 изучено в работе [64]. Установлено, что температура T_g возрастает с 220 до 223 °С при достижении 150 циклов из-за доотверждения, после чего снижается до 207 °С. По мере роста числа циклов увеличивается количество микротрещин, выявленных с помощью микроскопии. Из-за развивающихся повреждений динамический модуль упругости тканевого углепластика при температуре -150 °С в трансверсальном направлении снижается с 52 ГПа до 39 МПа, что является следствием развития микротрещин [60, 61]. В высокоэластическом состоянии связующего после 30 циклов модуль упругости углепластика также снижается, а затем возрастает. Таким образом, выбранные режимы термоциклирования вызвали деструкцию, доотверждение и образование микротрещин, которые оказали конкурирующее воздействие на КЛТР, в результате чего показатель α_2 для однонаправленного углепластика повысился на 15–20 %.

Уменьшение значений КЛТР для ПКМ при повторяющихся нагревах, обусловленное микрорастрескиванием матрицы, выявлено также в работах [65–67]. Показано,

что плотность микротрещин (число микротрещин на единицу длины) D экспоненциально возрастает при увеличении числа термоциклов N [67]

$$D = A(1 - e^{-\lambda N}) \quad (9)$$

с коэффициентами $A = 7,3 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при циклировании в диапазоне температур от -157 до $+121$ °С углепластика марки Т300/5208 с укладкой слоев $[0^\circ/90^\circ]$.

Рассмотренные результаты позволяют сделать вывод о том, что если при длительном термоциклировании ПКМ в результате действия переменных внутренних напряжений развиваются микротрещины, то их плотность, а следовательно, механические показатели и КЛТР стремятся к некоторым предельным значениям, моделируемым кинетическими уравнениями экспоненциального типа [57].

Влияние влаги и термовлажностного циклирования

Влага, сорбируемая ПКМ, вызывает хорошо изученные физико-химические превращения в полимерных матрицах – структурную релаксацию, пластификацию, доотверждение и гидролиз [6, 10, 31, 35, 45, 57, 58]. В пластифицированных влагой сетчатых полимерах из-за взаимодействия молекул воды с полярными группами полимеров ослабляется межмолекулярное взаимодействие, уменьшаются температуры T_g и показатели R , а значения α_m возрастают [45]. Но если при пластификации происходит структурная релаксация и доотверждение, то значение КЛТР снижается (табл. 2 [42–44]). В каждом конкретном случае, например для стеклопластика на основе полиэфиризофталата [68], необходимо оценить конкуренцию этих двух процессов, чтобы обосновать зависимость α_m от количества сорбированной влаги.

Влагонасыщение сопровождается набуханием, при котором увеличение линейных размеров ε_m^w полимерных матриц пропорционально концентрации поглощенной воды w [25]:

$$\varepsilon_m^w = \beta_m (w - w_0) = \beta_m \Delta w, \quad (10)$$

где w_0 – начальная концентрация влаги; β_m – коэффициент влажностного расширения полимерной матрицы.

Набухание при сорбции влаги способствует формированию влажностных внутренних напряжений в полимерных матрицах (σ_{mL}^w) и армирующих волокнах (σ_{fL}^w), вычисляемых по формулам

$$\sigma_{mL}^w = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} (\beta_f w_f - \beta_m w_m), \quad (11)$$

$$\sigma_{fL}^w = -\frac{V_m}{V_f} \sigma_{mL}^w, \quad (12)$$

в которых использованы обозначения к формулам (7), (8), (10), β_f – коэффициент влажностного расширения волокна. По данным работы [25], в эпоксидных стеклопластиках и углепластиках с ортотропными слоями $[90^\circ/0^\circ]_{2s}$ при поглощении 2,5 % воды напряжения сжатия в матрице вдоль волокон составили 90–166 МПа, что сопоставимо с пределом прочности при сжатии перпендикулярно волокнам $\sigma_{сН} = 140$ МПа.

Для углепластика марки Т300/5208 в работе [69] определены внутренние напряжения, обусловленные набуханием. Изучен 6-слойный углепластик $[0^\circ/\pm 45^\circ]_s$ с коэффициентом гигроскопического расширения $\beta = 6,7 \cdot 10^{-3} (\% \text{ H}_2\text{O})^{-1}$. Во влажной среде во внешних слоях пластины могут развиваться напряжения порядка 70–100 МПа. Отмечено, что влажностные напряжения подобны термическим: их эффекты связаны с расширением и они уравновешены по толщине пластины.

В работе [70] отвержденный эпоксидный полимер на основе TGDDM (тетраглицидил диаминодифенилметана) выдерживали при температуре 71 °С и относительной влажности 100 %, в результате чего его влагосодержание w составило 5,6 %. При наложении периодических нагревов до 149 °С показатель w повысился до 8 %. Пластификация полимера сопровождалась набуханием, снижением температуры T_g и образованием микротрещин, обусловленных повышением внутренних напряжений. Количество трещин росло в режиме испытаний с наложением нагревов. Показано, что максимальные напряжения сжатия возникают на поверхности образца и совместное воздействие термических и влажностных напряжений инициирует снижение механических показателей полимера.

В подробном отчете NASA [71] исследовано термоциклирование плит углепластиков марок Т300/5209 и Т300/5208 с укладками [0°], [90°], [0°/90°], [±45°] для 8 и 16 слоев в температурных диапазонах от –54 до +70 °С и от –54 до +93 °С. Выполнено 100 термоциклов сухих образцов и образцов, увлажненных при температуре 70 °С и относительной влажности 95 %. Предельное влагонасыщение составило: 2,2 % – для углепластика Т300/5209 и 1,4 % – для углепластика Т300/5208, в результате которого размеры образцов в трансверсальном направлении и перпендикулярно плоскости армирования увеличились на 0,5–1 %, а показатели τ и G при межслойном сдвиге уменьшились до 11–17 %. Термоциклирование увлажненных образцов снизило механические показатели на 20–40 %. Полученные результаты обусловлены пластификацией, набуханием, релаксацией напряжений, образованием микротрещин под воздействием внутренних напряжений в эпоксидных матрицах, расслоениями и потерей адгезии на границе раздела «полимер–углеродное волокно».

Влияние термомеханических нагрузок

Как показано в работах [57, 58, 61, 72], периодические скачки напряжений, генерирующие микрорастрескивание и снижение значений КЛТР углепластиков и других ПКМ, могут возникать как при циклическом механическом нагружении, так и вследствие скачков внутренних напряжений при термоциклировании. Например, в работе [73] эпоксидный углепластик марки Т300/914 с укладками [0°/90°] и [0°/±45°] нагружали при циклическом растяжении с коэффициентом асимметрии $R = 0,1$ на частотах 1–10 Гц и получали плотность трещин $D = 2 \text{ см}^{-1}$ менее чем за 105 циклов. Эквивалентная плотность трещин достигалась также после 50 термоциклов с изменением температуры от –50 до +150 °С. Плотность трещин существенно возрастает, если термоциклы сопровождаются окислением. Это доказано при сопоставлении термоциклирования в атмосфере кислорода и азота [74].

Экспериментально наблюдаемые зависимости уменьшения значений α_1 при возрастании параметра D в слоях углепластика с ортогональной укладкой [75] согласуются с расчетами, выполненными по модели сдвигового запаздывания или на основе метода конечных элементов [76].

По данным работы [77], периодические скачки растягивающих напряжений углеродного волокна за четыре цикла изменения температуры с –150 до +150 °С существенно улучшили микрокристаллическую структуру и ориентацию волокон и тем самым снизили значения α_1 с $-0,45 \cdot 10^{-6}$ до $-1,15 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Влияние радиационного облучения

Закономерности изменения деформационно-прочностных показателей R для ПКМ под воздействием излучений высокой энергии (потоков электронов, протонов, нейтронов, гамма-лучей) рассмотрены в работе [78]. В полимерах и полимерных матрицах ПКМ

происходят радикальные реакции с выделением летучих продуктов, в результате которых разрываются макроцепи и образуются поперечные связи. Облучение дозами <1 МГр вызывает появление активных радикалов, способствующих начальному радиационному старению, но деформационно-прочностные показатели R изменяются незначительно. При увеличении доз облучения до 10 МГр выявляется преобладание реакций деструкции или сшивания, индикатором которых является температура T_g . Значительное снижение механических показателей ПКМ происходит при дозах 50–100 МГр [78].

Характеристики термического расширения ПКМ при радиационном облучении также претерпевают изменения. Типичным примером является параметр КЛТР, измеренный перпендикулярно плоскости армирования в углепластике КТМУ-1 на основе ароматического полисульфона ПСФ-150 и волокон ЭЛУР-0,08П [79]. При достижении поглощенной дозы γ -облучения до 1 МГр температура T_g полимерной матрицы повысилась со 153 до 163 °С, но при дальнейшем облучении стала уменьшаться и при дозе 10 МГр снизилась до 139 °С. В результате такого воздействия механические характеристики σ_b и E_b уменьшились на 17 и 10 %, а показатель α_3 в стеклообразном состоянии связующего уменьшился с $(60 \pm 5) \cdot 10^{-6}$ до $(30 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. В рассмотренном примере при малых дозах облучения происходило радиационное сшивание, после чего стала преобладать деструкция.

В эпоксидном стеклопластике на основе DGEBF (диглицидилового эфира бисфенола F) [80, 81] при γ -облучении дозой 10 МГр температура T_g уменьшилась всего на 5 °С, но предел прочности при межслойном сдвиге снизился на 58 % из-за радиационного окисления, снижения эластичности эпоксидной матрицы и отслоений матрицы от волокна. При этом показатели α_1 и α_2 не изменились, а параметр α_3 уменьшился на 9 % [81]. При малых дозах облучения КЛТР в ПКМ остается стабильным. Это подтверждено также результатами работы [82]. При γ -облучении эпоксидного стеклопластика на основе ткани из S-стекла показатель α_1 уменьшается с $28 \cdot 10^{-6}$ до $24 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

В работе [13] исследована зависимость КЛТР стеклотекстолита ВПС-7 на основе эпоксидного связующего ЭДТ-10П от дозы γ -облучения. Причины обнаруженного возрастания показателя α_1 в стеклообразном состоянии эпоксидной матрицы выявляются при анализе физических показателей при радиационном старении этого материала (табл. 5). Облучение дозой 30 МГр снизило температуру T_g связующего с 95 до 38 °С и динамический модуль сдвига в высокоэластическом состоянии G' – с 1,2 до 0,3 ГПа. Такие эффекты, как следует из соотношения (6), вызваны увеличением значений M_c из-за деструкции связующего. Уменьшенная плотность пространственной сетки позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном состоянии, как это показано в работах [54–56], а следовательно, повысить предел прочности и модуль упругости при изгибе и КЛТР для стеклотекстолита ВПС-7.

Таблица 5

Влияние γ -облучения на физические характеристики стеклотекстолита ВПС-7 [13]

Доза γ -облучения, МГр	Коэффициент сохранения механического показателя $k_R = R/R_0$		Температура стеклования связующего, °С	Динамический модуль сдвига G' , ГПа		Коэффициент линейного теплового расширения в стеклообразном состоянии связующего: $\alpha_1 \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
	$R = \sigma_b$	$R = E_b$		$T < T_g$	$T > T_g$	
0	1,0	1,0	95	4,9	1,2	70
5	1,2	1,0	75	5,0	0,9	98
15	1,1	1,0	55	4,8	0,6	97
30	1,1	1,1	38	4,5	0,3	95

Отметим, что радиационное облучение ПКМ может изменить свойства и значения КЛТР армирующих наполнителей [78]. Например, в работе [83] выявлено, что γ -облучение вызывает увеличение плотности и снижение значений КЛТР боросиликатных стекол. Под воздействием радиации в присутствии кислорода совершенствуется микроструктура углеродных волокон, происходит их усадка и утолщение, а изменение прочности определяется конкуренцией смещения атомов углерода и окислением поверхности [84].

Влияние экспонирования в натуральных климатических условиях

Климатическое старение углепластиков и других ПКМ изучено во многих работах [6, 9, 10, 18, 31, 35, 85], однако сведения об изменении их КЛТР в этих работах достаточно ограничены. При этом проведенные исследования [8, 13, 86–88] показывают, что наряду с механическими показателями R существенно изменяется КЛТР этих материалов.

Так, в стеклотекстолите ВПС-7 после 5 лет экспозиции плит материала в теплом влажном климате [13] показатель α_1 в стеклообразном состоянии эпоксидной матрицы ЭДТ-10П повысился с $70 \cdot 10^{-6}$ до $142 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Двукратное увеличение КЛТР сопровождалось снижением температуры T_g (с 95 до 68 °С) и динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния связующего ЭДТ-10П (на 25 %). Сочетание перечисленных эффектов позволяет сделать вывод, что в условиях теплого влажного климата выявленные деструктивные процессы снижают густоту сшивки, обеспечивают более плотную упаковку макроцепей при температуре $T < T_g$ и повышают КЛТР.

Аналогичное возрастание показателя α_1 однонаправленных стержней базальтопластиковой арматуры на основе эпоксидной матрицы после 2–4-летнего экспонирования в условиях умеренно теплого и экстремально холодного климата выявлено в работах [86, 87]. Возрастание показателя α_1 произошло из-за доотверждения эпоксидной матрицы и повышения пористости в поверхностном слое стержней.

В углепластике КМУ-1 на основе связующего ЭТФ после 11 лет экспозиции в условиях теплого влажного климата обнаружены микротрещины, обусловленные действием внутренних напряжений [8]. В исходном состоянии термическое расширение углепластика характеризовалось показателем $\alpha_1 > 0$ в стеклообразном состоянии связующего, так как при расчетах по формуле (3) значения $\alpha_m = (60 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ компенсировали отрицательную величину углеродных волокон $\alpha_f = -0,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Под воздействием микротрещин произошло снижение значений α_m , и показатель α_1 стал отрицательным [8]. Недавние исследования [88] показали, что изменения КЛТР при климатическом старении происходят во внешних слоях углепластика, как это было показано для длительно экспонированного в условиях открытого космоса углепластика КМУ-4л [63]. При анализе закономерностей изменения КЛТР углепластиков в процессе натурального экспонирования отдельно следует учитывать существенный нагрев образцов под воздействием солнечной радиации [89].

Представленные примеры позволяют утверждать, что для выявления причин изменения КЛТР углепластиков при климатическом старении необходимо анализировать совокупность изменений механических показателей R , доминирующие физико-химические превращения и формирование микротрещин, возникающих под действием внешних факторов.

Заключения

При создании углепластиков и других ПКМ с заданными механическими показателями необходима информация о КЛТР волокон α_f и полимерных матриц α_m , чтобы регулировать механические показатели R в широком интервале температур, а также

значения «термического расширения/усадки» в направлении армирования α_1 , в трансверсальном направлении α_2 и перпендикулярно плоскости армирования α_3 .

Измерения, проведенные методами термомеханического анализа, позволяют с хорошей точностью определить значения «термического расширения/усадки» в направлении армирования α_1 , в трансверсальном направлении α_2 и перпендикулярно плоскости армирования α_3 в стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимерных матриц.

Величины показателей α_1 , α_2 и α_3 чувствительны к действию температуры и термоциклов, влаги и термовлажностного циклирования, термомеханических нагрузок, радиационного облучения и климатического старения и других внешних агрессивных факторов. Анализ температурных зависимостей КЛТР выявляет проявления физического старения, деструкции, пластифицирующего воздействия влаги, доотверждения, образования микротрещин под действием внутренних напряжений.

Сведения, полученные термометрическими физическими методами, формируют надежную основу для достоверного выявления значимости воздействия агрессивных факторов внешней среды, обоснования механизмов старения углепластиков, моделирования и прогнозирования механических показателей R .

Результаты представленного анализа являются основой для планирования исследований старения углепластиков и других ПКМ при разнообразных внешних воздействиях.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

Список источников

1. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. 528 с.
2. Irving P., Soutis C. Polymer composites in the aerospace industry // Polymer Composites in the Aerospace Industry. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019. 688 p.
3. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
4. Гуляева А.Г., Курносоев А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
5. Ageing of composites / ed. R. Martin. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. 544 p.
6. Авиационные материалы: справочник в 13 т / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2015. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов. 270 с.
7. Fahmy A.A., Cunningham T.G. Investigation of thermal fatigue in fiber composite materials. NASA CR-2641. 1976. 60 p.
8. Startsev O.V., Vapirova Y.M., Deev I.S., Yartsev V.A., Krivonos V.V., Mitrofanova E.A., Chubarova M.A. Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic // Mechanics of Composite Materials. 1987. Vol. 22. No. 4. P. 444–449.
9. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program. Nasa Technical Paper 3468, 1994. 54 p.
10. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавленных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

11. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
12. Startsev O.V., Nikishin E.F. Aging of polymer composite materials exposed to the conditions in outer space // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. No. 4. P. 338–346.
13. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. Vol. 63. No 3. P. 353–358.
14. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2011. Vol. 49. No. 24. P. 1695–1716.
15. 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*. 2016. № 5 (41). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
16. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Composite Structures*. 2019. Vol. 207. P. 81–92.
17. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов в нагруженном состоянии // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 10. С. 7–18.
18. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов в нагруженном состоянии (окончание) // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 11. С. 2–12.
19. Старцев О.В., Суранов А.Я., Старцев В.О. Автоматизированный линейный дилатометр // *Приборы и техника эксперимента*. 2009. № 3. С. 166–167.
20. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56. No. 2. P. 227–240.
21. Johnson R.R., Kural M.H., Mackey G.B. Thermal expansion properties of composite materials. Report NASA-CR-165632. 1981. 60 p.
22. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N., Yates B., Chandra M., Parker S.F.H. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics // *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16. No. 10. P. 2803–2818.
23. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Perepechko I.I., Kobets L.P. Effect of the concentration of a carbon filler on the molecular mobility and relaxational processes of an expoxide polymer // *Polymer Science U.S.S.R.* 1986. Vol. 28. No. 9. P. 2048–2055.
24. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites // *Journal of Composite Materials*. 1989. Vol. 23. No. 4. P. 370–388.
25. Bouadi H., Sun C.T. Hygrothermal Effects on the Stress Field of Laminated Composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1989. Vol. 8. No. 1. P. 40–54.
26. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles // *Journal of Composite Materials*. 1968. Vol. 2. No. 3. P. 380–404.
27. Dong K., Zhang J., Cao M. et al. A mesoscale study of thermal expansion behaviors of epoxy resin and carbon fiber/epoxy unidirectional composites based on periodic temperature and displacement boundary conditions // *Polymer Testing*. 2016. Vol. 55. P. 44–60.
28. Karadeniz Z.H., Kumlutas D. A numerical study on the coefficients of thermal expansion of fiber reinforced composite materials // *Composite Structures*. 2007. Vol. 78. No. 1. P. 1–10.
29. Dong C. Development of a model for predicting the transverse coefficients of thermal expansion of unidirectional carbon fibre reinforced composites // *Applied Composite Materials*. 2008. Vol. 15. No. 3. P. 171–182.

30. Startsev O.V., Khristoforov D.A., Klyushnichenko A.B., Rumyantsev A.F., Gunyaev G.M., Raskutin A.E. Relaxation of temperature deformations in carbon fibers // *Doklady Physics*. 2003. Vol. 48. No. 6. P. 303–305.
31. Sorina T.G., Gunyaev G.M. Structural carbon-fibre-reinforced plastics and their properties // *Polymer Matrix Composites*. Chapman & Hall, 1995. P. 132–198.
32. Гуляев И.Н. Углеродные тензорезисторные встроенные сенсорные элементы для контроля высоконагруженных конструкций из углепластиков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. С. 46–51.
33. Carbon fiber and prepreg data sheets // *Toray Composite Materials America*. 2022. URL: <https://www.toraycma.com/resources/data-sheets/> (дата обращения: 28.09.2022).
34. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites // *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering*. 2013. P. 3–17.
35. Mashinskaya G.P., Perov B.V. Principles of developing organic-fibre-reinforced plastics for aircraft engineering // *Polymer Matrix Composites. Soviet Advanced Composites Technology Series / eds.: R.E. Shalin et al. Dordrecht: Springer, 1995. Vol 4. P. 305–425. DOI: 10.1007/978-94-011-0515-6_7*.
36. Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н. Стеклые волокна. М.: МГУ, 2010. 53 с.
37. Sathishkumar T.P., Satheshkumar S., Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – A review // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2014. Vol. 33. No. 13. P. 1258–1275.
38. Старцев О.В., Литвинов А.А., Старцев В.О., Кротов А.С. Релаксация коэффициента линейного термического расширения базальтопластиков и их компонентов // *Вестник Югорского государственного университета*. 2009. № 2. С. 80–86.
39. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B., Shakeri M., Yas M.H. Influence of carbon nanotubes on thermal expansion coefficient and thermal buckling of polymer composite plates: experimental and numerical investigations // *Mechanics Based Design of Structures and Machines*. 2021. Vol. 49. No. 2. P. 217–232.
40. Kulkarni R., Ochoa O. Transverse and longitudinal CTE measurements of carbon fibers and their impact on interfacial residual stresses in composites // *Journal of Composite Materials*. 2006. Vol. 40. No. 8. P. 733–754.
41. Jones F.R., Mulheron M., Bailey J.E. Generation of thermal strains in GRP – Part 1. Effect of water on the expansion behaviour of unidirectional glass fibre-reinforced laminates // *Journal of Materials Science*. 1983. Vol. 18. No. 5. P. 1522–1532.
42. Zheng Q., Morgan R.J. Synergistic Thermal-Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and Their Carbon Fiber Composites // *Journal of Composite Materials*. 1993. Vol. 27. No. 15. P. 1465–1478.
43. Хамидулин О.Л., Мадиярова Г.И., Резвых А.В., Андрианова К.А., Амирова Л.М. Сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости полимеров на основе ряда эпоксиноволачных смол в широком диапазоне температур // *Вестник технологического университета*. 2021. Vol. 24. P. 40–44.
44. Резвых А.В., Мадиярова Г.М., Хамидуллин О.Л., Амирова Л.М. Влажностное расширение полимеров на основе ряда эпоксиноволачных смол // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25. С. 46–50.
45. Старцев О.В., Руднев В.П. Изменение структурной неоднородности эпoxисоединений при водонасыщении // *Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках*. 1983. С. 71–77.
46. Ahmed A., Tavakol B., Das R. et al. Study of thermal expansion in carbon fiberreinforced polymer composites // *International SAMPE Technical Conference*. 2012. P. 13.
47. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites // *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986. P. 125–171.
48. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. Физическое старение и релаксационные процессы в эпоксидных системах // *Высокомолекулярные соединения А*. 2017. Т. 59. № 2. С. 113–149.
49. Старцев В.О., Кротов А.С., Суранов А.Я., Старцев О.В. Спектрометрическая обработка результатов дилатометрических измерений полимерных композиционных материалов // *Материаловедение*. 2009. № 11. С. 11–15.

50. Motoc D.L., Ivens J., Dadirlat N. Coefficient of thermal expansion evolution for cryogenic pre-conditioned hybrid carbon fiber/glass fiber-reinforced polymeric composite materials // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. Vol. 112. No. 3. P. 1245–1251.
51. Мараховский П.С., Мальцева Е.Ю., Баринов Д.Я., Зуев А.В., Смирнов М.В. Опыт измерения температурного коэффициента линейного расширения комбинированных шнуров из органических и стеклянных нитей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). P. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.
52. Decelle J., Huet N., Bellenger V. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks // *Polymer Degradation and Stability*. 2003. Vol. 81. No. 2. P. 239–248.
53. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A., Gromala P., Han B. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package // *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 188. Art. 109572.
54. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1993. Vol. 48. No. 4. P. 583–601.
55. Перепечко И.И., Трепелкова Л.И., Бодрова Л.А. Аномальное влияние густоты пространственной сетки эпоксидных полимеров на их вязкоупругие свойства в стеклообразном состоянии // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1969. Т. 11. № 1. С. 3–4.
56. Перепечко И.И., Квачева Л.А. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в сшитых эпоксидных полимерах // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1971. Т. 13. № 1. С. 124–130.
57. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57. No. 5. P. 565–576.
58. Лебедев М.П., Старцев О.В., Петров М.Г., Копырин М.М. Образование микротрещин при климатическом старении полимерных композиционных материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. № 4. С. 2–11.
59. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // *Journal of Composite Materials*. 1976. Vol. 10. No. 4. P. 266–278.
60. Nairn J.A. Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high-performance composites // *Polymer Composites*. 1985. Vol. 6. No. 2. P. 123–130.
61. Abrate S. Matrix cracking in laminated composites: A review // *Composites Engineering*. 1991. Vol. 1. No. 6. P. 337–353.
62. Shin K.B., Kim C.G., Hong C.S., Lee H.H. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments // *Composites. Part B: Engineering*. 2000. Vol. 31. No. 3. P. 223–235.
63. Старцев О.В., Курс И.С., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Термическое расширение углепластика КМУ-4л после 12 лет экспонирования в условиях открытого космоса // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 4 (76). С. 77–85.
64. Mahdavi S., Gupta S.K., Hojjati M. Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials // *Science and Engineering of Composite Materials*. 2018. Vol. 25. No. 6. P. 1145–1156.
65. Asai S., Goto K., Yoneyama S. et al. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP // *ICCM International Conferences on Composite Materials*. 2015. Vol. 2015-July. Art. 43-16-2.
66. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle // *21st International Conferences on Composite Materials*. Xi'an, 2017.
67. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading // *Engineering Fracture Mechanics*. 1986. Vol. 25. No. 5–6. P. 779–791.
68. Aniskevich K., Korkhov V., Faitelson J., Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber reinforced plastic after freeze-thaw cycling // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. Vol. 31. No. 22. P. 1554–1563.
69. Pipes R.B., Vinson J.R., Chou T.-W. On the Hygrothermal Response of Laminated Composite Systems // *Journal of Composite Materials*. 1976. Vol. 10. No. 2. P. 129–148.

70. Browning C.E. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments // *Polymer Engineering & Science*. 1978. Vol. 18. No. 1. P. 16–24.
71. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites. NASA Contractor Reports, 1979. Vol. 3189. 52 p.
72. Zhang J., Herrmann K.P. Modeling Matrix Cracking in Composite Laminates Under Thermo-mechanical Loading // *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*. 2002. Vol. 1. No. 1. P. 203–204.
73. Lafarie-Frenot M., Hénaff-Gardin C., Gamby D. Matrix cracking induced by cyclic ply stresses in composite laminates // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. No. 15. P. 2327–2336.
74. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. No. 10–11. P. 1725–1735.
75. Lim S.G., Hong C.S. Effect of transverse cracks on the thermomechanical properties of cross-ply laminated composites // *Composites Science and Technology*. 1989. Vol. 34. No. 2. P. 145–162.
76. Adams D.S., Herakovich C.T. Influence of damage on the thermal response of graphite-epoxy laminates // *Journal of Thermal Stresses*. 1984. Vol. 7. No. 1. P. 91–103.
77. Geng G., Ma X., Geng H., Wu Y. Effect of load on the thermal expansion behavior of T700 carbon fiber bundles // *Polymers*. 2018. Vol. 10. No. 2. Art. 152.
78. Лебедев М.П., Старцев О.В. Радиационное старение полимерных композиционных материалов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 8. С. 21–32.
79. Arkhipov A.A., Korkhov V.P., Pudnik V.V., Rodin Y.P. Change in the structure and properties of carbon fiber-reinforced plastic with a polysulfone matrix under the effect of gamma irradiation // *Mechanics of Composite Materials*. 1993. Vol. 28. No. 6. P. 591–596.
80. Wu Z.X., Li J.W., Huang C.J. et al. Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 441. No. 1–3. P. 67–72.
81. Wu Z., Li J., Huang C., Huang R., Li L. Processing characteristic and radiation resistance of various epoxy insulation materials for superconducting magnets // *Fusion Engineering and Design*. 2013. Vol. 88. No. 11. P. 3078–3083.
82. Zheng L.F., Wang L.N., Wang Z.Z., Wang L. Effects of γ -ray irradiation on the fatigue strength, thermal conductivities and thermal stabilities of the glass fibres/epoxy resins composites // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2018. Vol. 31. No. 1. P. 105–112.
83. Shelby J.E. Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses // *Journal of Applied Physics*. 1980. Vol. 51. No. 5. P. 2561–2565.
84. Memory J.D., Fornes R.E., Gilbert R.D. Radiation Effects on Graphite Fiber Reinforced Composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1988. Vol. 7. No. 1. P. 33–65.
85. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
86. 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. No. 12. Art. e01060.
87. Kychkin A.K., Lebedev M.P., Kychkin A.A. et al. Investigation of the Coefficient of Linear Temperature Expansion of Composite Rods and Heavy Concrete // *Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Paris: Atlantis Press, 2019. P. 447–451.
88. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate // *Mechanics of Composite Materials*. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 171–176.
89. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

References

1. Mukhametov R.R., Petrova A.P. *Thermoreactive binders for polymer composite materials*. Moscow: VIAM, 2021, 528 p.
2. Irving P., Soutis C. Polymer composites in the aerospace industry. *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019, 688 p.
3. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
4. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aerospace engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
5. *Ageing of composites*. Ed. R. Martin. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008, 544 p.
6. *Aviation materials: a directory in 13 vols*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2015, vol. 13: Climate and microbiological resistance of non-metallic materials, 270 p.
7. Fahmy A.A., Cunningham T.G. *Investigation of thermal fatigue in fiber composite materials*. NASA CR-2641, 1976, 60 p.
8. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Deev I.S., Yartsev V.A., Krivonos V.V., Mitrofanova E.A., Chubarova M.A. Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic. *Mechanics of Composite Materials*, 1987, vol. 22, no. 4, pp. 444–449.
9. Baker D.J. *Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program*. Nasa Technical Paper 3468, 1994, 54 p.
10. Startsev V.O., Slavin A.V. Carbon and glass reinforced polymer based on solvent-free binders resistance to the impact of a moderate cold and moderate warm climate. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
11. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
12. Startsev O.V., Nikishin E.F. Aging of polymer composite materials exposed to the conditions in outer space. *Mechanics of Composite Materials*, 1994, no. 4, pp. 338–346.
13. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 63, no. 3, pp. 353–358.
14. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, no. 24, pp. 1695–1716.
15. Nikolaev E.V., Barbotko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Grashchenkov D.V. Comprehensive research of the influence of climatic and operational factors on new generation epoxy binding and polymeric composite materials on its basis Part 3. Calculation of activation energy and thermal resource of polymeric composite materials on the basis of epoxy matrix. *Trudy VIAM*, 2016, no. 5 (41), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
16. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption. *Composite Structures*, 2019, vol. 207, pp. 81–92.
17. Startsev O.V., Lebedev M.P., Blaznov A.N. The aging of polymer composite materials in a loaded state. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 10, pp. 7–18.
18. Startsev O.V., Lebedev M.P., Blaznov A.N. The aging of polymer composite materials in a loaded state (ending). *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 11, pp. 2–12.
19. Startsev O.V., Suranov A.Ya., Startsev V.O. Automated linear dilatometer. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, 2009, no. 3, pp. 166–167.

20. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis. *Mechanics of Composite Materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 227–240.
21. Johnson R.R., Kural M.H., Mackey G.B. *Thermal expansion properties of composite materials*. Report NASA-CR-165632, 1981, 60 p.
22. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N., Yates B., Chandra M., Parker S.F.H. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics. *Journal of Materials Science*, 1981, vol. 16, no. 10, pp. 2803–2818.
23. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Perepechko I.I., Kobets L.P. Effect of the concentration of a carbon filler on the molecular mobility and relaxational processes of an epoxide polymer. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1986, vol. 28, no. 9, pp. 2048–2055.
24. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites. *Journal of Composite Materials*, 1989, vol. 23, no. 4, pp. 370–388.
25. Bouadi H., Sun C.T. Hygrothermal Effects on the Stress Field of Laminated Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1989, vol. 8, no. 1, pp. 40–54.
26. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles. *Journal of Composite Materials*, 1968, vol. 2, no. 3, pp. 380–404.
27. Dong K., Zhang J., Cao M. et al. A mesoscale study of thermal expansion behaviors of epoxy resin and carbon fiber/epoxy unidirectional composites based on periodic temperature and displacement boundary conditions. *Polymer Testing*, 2016, vol. 55, pp. 44–60.
28. Karadeniz Z.H., Kumlutas D. A numerical study on the coefficients of thermal expansion of fiber reinforced composite materials. *Composite Structures*, 2007, vol. 78, no. 1, pp. 1–10.
29. Dong C. Development of a model for predicting the transverse coefficients of thermal expansion of unidirectional carbon fibre reinforced composites. *Applied Composite Materials*, 2008, vol. 15, no. 3, pp. 171–182.
30. Startsev O.V., Khristoforov D.A., Klyushnichenko A.B., Rummyantsev A.F., Gunyaev G.M., Raskutin A.E. Relaxation of temperature deformations in carbon fibers. *Doklady Physics*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 303–305.
31. Sorina T.G., Gunyaev G.M. Structural carbon-fibre-reinforced plastics and their properties. *Polymer Matrix Composites*. Chapman & Hall, 1995, pp. 132–198.
32. Gulyaev I.N. Carbon tensure-resistant built-in sensory elements for monitoring highly loaded structures from carbon fiber. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2010, vol. 76, pp. 46–51.
33. *Carbon fiber and prepreg data sheets*. Available at: <https://www.toraycma.com/resources/data-sheets/> (accessed: September 28, 2022).
34. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites. *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering*, 2013, pp. 3–17.
35. Mashinskaya G.P., Perov B.V. Principles of developing organic-fibre-reinforced plastics for aircraft engineering. *Polymer Matrix Composites. Soviet Advanced Composites Technology Series*. Eds.: R.E. Shalin et al. Dordrecht: Springer, 1995, vol 4, pp. 305–425. DOI: 10.1007/978-94-011-0515-6_7.
36. Gutnikov S.I., Lazoryak B.I., Seleznev A.N. *Glass fibers*. Moscow: MGU, 2010, 53 p.
37. Sathishkumar T.P., Satheeshkumar S., Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, vol. 33, no. 13, pp. 1258–1275.
38. Startsev O.V., Litvinov A.A., Startsev V.O., Krotov A.S. Relaxation of the linear thermal expansion of basaltoplasty and their components. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 2, pp. 80–86.
39. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B., Shakeri M., Yas M.H. Influence of carbon nanotubes on thermal expansion coefficient and thermal buckling of polymer composite plates: experimental and numerical investigations. *Mechanics Based Design of Structures and Machines*, 2021, vol. 49, no. 2, pp. 217–232.

40. Kulkarni R., Ochoa O. Transverse and longitudinal CTE measurements of carbon fibers and their impact on interfacial residual stresses in composites. *Journal of Composite Materials*, 2006, vol. 40, no. 8, pp. 733–754.
41. Jones F.R., Mulheron M., Bailey J.E. Generation of thermal strains in GRP – Part 1. Effect of water on the expansion behaviour of unidirectional glass fibre-reinforced laminates. *Journal of Materials Science*, 1983, vol. 18, no. 5, pp. 1522–1532.
42. Zheng Q., Morgan R.J. Synergistic Thermal-Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and Their Carbon Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*, 1993, vol. 27, no. 15, pp. 1465–1478.
43. Khamidulin O.L., Madiyarova G.I., Reskovy A.V., Andrianova K.A., Amirova L.M. A comparative analysis of the thermal expansion and heat capacity of polymers based on a number of epoxinoline resins in a wide range of temperatures. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2021, vol. 24, pp. 40–44.
44. Reskovy A.V., Madiyarova G.M., Khamidullin O.L., Amirova L.M. Militic expansion of polymers based on a number of epoxinolain resins. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2022, vol. 25, pp. 46–50.
45. Startsev O.V., Rudnev V.P. Changing the structural heterogeneity of epoxy compounds during water supply. *Aviation materials. Corrosion and aging of materials in sea subtropics*, 1983, pp. 71–77.
46. Ahmed A., Tavakol B., Das R. et al. Study of thermal expansion in carbon fiberreinforced polymer composites. *International SAMPE Technical Conference*, 2012, p. 13.
47. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites. *Epoxy Resins and Composites*, Berlin, 1986, pp. 125–171.
48. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Roldugin V.I. Physical aging and relaxation processes in epoxy systems. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya A*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 113–149.
49. Startsev V.O., Krotov A.S., Suranov A.Ya., Startsev O.V. Spectrometric processing of the results of dilatometric measurements of polymer composite materials. *Materialovedenie*, 2009, no. 11, pp. 11–15.
50. Motoc D.L., Ivens J., Dadirlat N. Coefficient of thermal expansion evolution for cryogenic pre-conditioned hybrid carbon fiber/glass fiber-reinforced polymeric composite materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 112, no. 3, pp. 1245–1251.
51. Marahovskiy P.S., Maltceva E.Yu., Barinov D.Ya., Zuev A.V., Smirnov M.V. Experience in measuring the thermal linear expansion coefficient of combined cords using organic and glass fibers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.
52. Decelle J., Huet N., Bellenger V. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 81, no. 2, pp. 239–248.
53. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A., Gromala P., Han B. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, vol. 188, pp. 109572.
54. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 48, no. 4, pp. 583–601.
55. Perepacko I.I., Trepelkova L.I., Bodrova L.A. The abnormal effect of the density of the spatial grid of epoxy polymers on their viscous-capacity in glass-shaped state. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 1969, vol. 11, no. 1, pp. 3–4.
56. Perepechnko I.I., Kvacheva L.A. Molecular mobility and relaxation processes in stitched epoxy polymers. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 1971, vol. 13, no. 1, pp. 124–130.
57. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 565–576.
58. Lebedev M.P., Startsev O.V., Petrov M.G., Kopyrin M.M. The formation of microcracks with climatic aging of polymer composite materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 4, pp. 2–11.

59. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates. *Journal of Composite Materials*, 1976, vol. 10, no. 4, pp. 266–278.
60. Nairn J.A. Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high-performance composites. *Polymer Composites*, 1985, vol. 6, no. 2, pp. 123–130.
61. Abrate S. Matrix cracking in laminated composites: A review. *Composites Engineering*, 1991, vol. 1, no. 6, pp. 337–353.
62. Shin K.B., Kim C.G., Hong C.S., Lee H.H. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments. *Composites. Part B: Engineering*, 2000, vol. 31, no. 3, pp. 223–235.
63. Startsev O.V., course I.S., Deev I.S., Nikishin E.F. Thermal expansion of carbon fiber KMU-4L after 12 years of exhibiting in an open cosmos. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 4 (76), pp. 77–85.
64. Mahdavi S., Gupta S.K., Hojjati M. Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, vol. 25, no. 6, pp. 1145–1156.
65. Asai S., Goto K., Yoneyama S. et al. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2015, vol. 2015-July, art. 43-16-2.
66. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle // 21st International Conferences on Composite Materials. Xi'an, 2017.
67. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 1986, vol. 25, no. 5–6, pp. 779–791.
68. Aniskevich K., Korkhov V., Faitelson J., Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber reinforced plastic after freeze–thaw cycling. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, vol. 31, no. 22, pp. 1554–1563.
69. Pipes R.B., Vinson J.R., Chou T.-W. On the Hygrothermal Response of Laminated Composite Systems. *Journal of Composite Materials*, 1976, vol. 10, no. 2, pp. 129–148.
70. Browning C.E. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments. *Polymer Engineering & Science*, 1978, vol. 18, no. 1, pp. 16–24.
71. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. *Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites*. NASA Contractor Reports, 1979, vol. 3189, 52 p.
72. Zhang J., Herrmann K.P. Modeling Matrix Cracking in Composite Laminates Under Thermo-mechanical Loading. *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, 2002, vol. 1, no. 1, pp. 203–204.
73. Lafarie-Frenot M., Hénaff-Gardin C., Gamby D. Matrix cracking induced by cyclic ply stresses in composite laminates. *Composites Science and Technology*, 2001, vol. 61, no. 15, pp. 2327–2336.
74. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. *Composites Science and Technology*, 2004, vol. 64, no. 10–11, pp. 1725–1735.
75. Lim S.G., Hong C.S. Effect of transverse cracks on the thermomechanical properties of cross-ply laminated composites. *Composites Science and Technology*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 145–162.
76. Adams D.S., Herakovich C.T. Influence of damage on the thermal response of graphite-epoxy laminates. *Journal of Thermal Stresses*, 1984, vol. 7, no. 1, pp. 91–103.
77. Geng G., Ma X., Geng H., Wu Y. Effect of load on the thermal expansion behavior of T700 carbon fiber bundles. *Polymers*, 2018, vol. 10, no. 2, art. 152.
78. Lebedev M.P., Startsev O.V. Radiation aging of polymer composite materials. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2022, no. 8, pp. 21–32.
79. Arkhipov A.A., Korkhov V.P., Pudnik V.V., Rodin Y.P. Change in the structure and properties of carbon fiber-reinforced plastic with a polysulfone matrix under the effect of gamma irradiation. *Mechanics of Composite Materials*, 1993, vol. 28, no. 6, pp. 591–596.
80. Wu Z.X., Li J.W., Huang C.J. et al. Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 441, no. 1–3, pp. 67–72.

81. Wu Z., Li J., Huang C., Huang R., Li L. Processing characteristic and radiation resistance of various epoxy insulation materials for superconducting magnets. *Fusion Engineering and Design*, 2013, vol. 88, no. 11, pp. 3078–3083.
82. Zheng L.F., Wang L.N., Wang Z.Z., Wang L. Effects of γ -ray irradiation on the fatigue strength, thermal conductivities and thermal stabilities of the glass fibres/epoxy resins composites. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, vol. 31, no. 1, pp. 105–112.
83. Shelby J.E. Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 1980, vol. 51, no. 5, pp. 2561–2565.
84. Memory J.D., Fornes R.E., Gilbert R.D. Radiation Effects on Graphite Fiber Reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1988, vol. 7, no. 1, pp. 33–65.
85. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
86. 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, no. 12, art. e01060.
87. Kychkin A.K., Lebedev M.P., Kychkin A.A. et al. Investigation of the Coefficient of Linear Temperature Expansion of Composite Rods and Heavy Concrete. *Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Paris: Atlantis Press, 2019, pp. 447–451.
88. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate. *Mechanics of Composite Materials*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 171–176.
89. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2020-0-4-47-58.

Информация об авторах

Старцев Валерий Олегович, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Варданян Арутюн Мигранович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Valery O. Startsev, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Arutyun M. Vardanyan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.10.2022.
The article was submitted 06.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 18.10.2022.