

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-5-212-224

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДА ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА ЧЕРЕЗ НУЛЕВОЕ ЗНАЧЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ ЦЕЛОСТНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА*

Часть 2. Замораживание влаги

А.Б. Лаптев¹, Г.Г. Матишов², Н.И. Булышева², М.Р. Павлов¹, Е.В. Николаев¹

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

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук; Ростов-на-Дону, Россия; ssc-ras@ssc-ras.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние перехода температуры полимерного композиционного материала, насыщенного влагой, через нулевое значение. Исследовано влияние замерзания влаги в порах полимерного композита. Показано, что в порах крупнее 8 нм лед формируется постепенно, интенсивно образуясь на границе раздела «воздух–вода». Это приводит к запертию воды в замкнутом объеме. При последующем охлаждении до $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже давление в порах достигает 209,9 МПа из-за фазового перехода воды в лед.

Ключевые слова: климатические факторы, переход температуры через ноль, полимерный композиционный материал, замерзание льда

Для цитирования: Лаптев А.Б., Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Павлов М.Р., Николаев Е.В. Влияние перехода температуры воздуха через нулевое значение на поверхностную целостность полимерного материала. Часть 2. Замораживание влаги // Труды ВИАМ. 2026. № 5 (159). С. 212–224. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-5-212-224.

Scientific article

THE EFFECT OF THE TRANSITION OF AIR TEMPERATURE THROUGH ZERO ON THE SURFACE INTEGRITY OF A POLYMER MATERIAL

Part 2. Freezing of moisture

A.B. Laptev¹, G.G. Matishov², N.I. Bulysheva², M.R. Pavlov¹, E.V. Nikolaev¹

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

²Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia; ssc-ras@ssc-ras.ru

Abstract. The article considers the effect of the temperature transition of a polymer composite material saturated with moisture through a zero value. The study examines the effect of freezing moisture in the pores of a polymer composite. It is shown that in pores larger than 8 nm, ice forms gradually, with intense nucleation at the «air–water» interface. This leads to the trapping of water in a confined volume. Upon subsequent cooling to $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ and below, the pressure pore rises, reaching up to 209,9 MPa due to the water-ice phase transition in a constant volume.

Keywords: climatic factors, temperature transition through zero, polymer composite material, ice freezing

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 11 (153), 2025.

For citation: Laptev A.B., Matishov G.G., Bulysheva N.I., Pavlov M.R., Nikolaev E.V. The effect of the transition of air temperature through zero on the surface integrity of a polymer material. Part 2. Freezing of moisture. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (159), pp. 212–224. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-5-212-224.

Введение

Среди большого многообразия климатических факторов переход температуры окружающего воздуха от положительных к отрицательным значениям (переход через 0 °С) наименее изучен и его влияние на полимерные материалы в процессе климатического старения не учитывается [1–5]. Тем не менее переход через температуры на поверхности материала вызывает значительное ускорение процессов деструкции, выкрашивания и выветривания, что усугубляет количество скапливающихся на поверхности материала влаги и снега. Температура поверхности отличается от температуры окружающего воздуха из-за периодического воздействия солнечного излучения, ветра, механических нагрузок и существенно зависит от цвета покрытия данной поверхности. Светлая поверхность в натуральных условиях при наличии солнечного излучения имеет более низкую температуру, чем темная. Большое влияние также оказывают осадки (жидкие и твердые) – одни приводят к насыщению поверхностных слоев влагой, другие – к механическому воздействию и эрозии.

При переходе через 0 °С на сухой (не содержащей влаги) поверхности не происходят какие-либо серьезные изменения. При снижении температуры окружающего воздуха и переходе через нулевое значение влажной поверхности меняется фазовое состояние воды – образуется лед. Однако, как показывают исследования [6], даже в сухом климате (особенно при низких температурах воздуха) на поверхности присутствует влага. В зависимости от пористости материала (количества и величины пор) влага может находиться в виде мономолекулярного или полимолекулярного слоя. В зависимости от количества слоев на поверхности могут образовываться слои как аморфного, так и кристаллического льда. В процессе образования из воды кристаллов льда меняется ее плотность, происходит увеличение объема льда, который в замкнутом пространстве может привести к разрушению окружающих стенок.

В свою очередь, толщина слоя воды во многом определяется капиллярными эффектами – осмотическим давлением, поверхностным натяжением жидкости, адсорбционной способностью поверхности по отношению к воде, шероховатостью поверхности и другими факторами. Из исследований, приведенных в работе [7], известно, что образование кристалла льда при переходе температуры через нулевое значение возможно при соблюдении следующих условий: присутствие достаточного слоя воды (толщиной не менее 6 нм); снижение температуры и отсутствие избыточного давления; отсутствие в воде примесей, снижающих температуру застывания.

Следует отметить, что основные вышеупомянутые физические и химические изменения вызваны присутствием молекулярно-распределенной влаги. Согласно данным, полученным с помощью:

– дифференциальной сканирующей калориметрии в работах Цоциса Т.К. (1989 г.), Абдельмолы А. и Карлссона С. (2019 г.);

– романовской спектроскопии в работах Бансила Р. и др. (1982 г.), Д’Арриго Д. и др. (1981 г.);

– метода дифракции рентгеновских лучей в работе Моришиге К. (2010 г.), свободная вода, связанная замерзающая вода и связанная незамерзающая вода, а также замерзающая вода, доля которой преобладала, как правило, идентифицированы в полимерных матрицах полимерных композиционных материалов (ПКМ).

В приведенных исследованиях именно молекулярно-распределенная влага вызывала старение и химические реакции, активность которых усиливалась при повышении

температуры. Поэтому в регионах с теплым и жарким влажным климатом старение полимеров, вызванное воздействием воды, а также ухудшение механических свойств этих материалов происходит в большей степени, чем после воздействия последствий холодного климата.

Вторая часть работы посвящена обоснованию дополнительного вклада влаги, абсорбируемой ПКМ, в результате повышения уровня внутреннего напряжения и микротрещин в полимерных матрицах ПКМ при переходе температуры через нулевое значение.

Важной особенностью льда является его температура замерзания, которая составляет 0 °С (273 К) при стандартном давлении. Однако чистая жидкая вода может быть переохлаждена значительно ниже этой температуры без замерзания, если жидкость не подвергается механическому воздействию. Она может оставаться в жидком состоянии вплоть до своей однородной точки зародышеобразования ~231 К (-42 °С) [8]. Температура плавления обычного гексагонального льда немного снижается при умеренно высоком давлении на 0,0073 или ~0,5 °С [9], поскольку энергия стабилизации водородных связей превышает межмолекулярное отталкивание, но по мере того, как лед преобразуется в другую полиморфную структуру при давлении >209,9 МПа, температура плавления заметно увеличивается с увеличением давления, т. е. достигая температуры 355 К (82 °С) при давлении 2,216 ГПа (тройная точка льда – VII).

Теплоемкость и теплоты испарения и плавления

Скрытая теплота воды составляет 333,55 кДж/кг при температуре 0 °С: для растапливания льда требуется столько же энергии, сколько для нагревания льда с -160 °С до температуры плавления или для нагрева того же количества воды на ~80 °С. Из обычных веществ только энтальпия аммиака больше. Это свойство придает льду устойчивость к таянию.

В статье [10] рассмотрена теория замерзания воды, а особенности ее замерзания широко освещены в работах [11] и [12]. Понимание роли свободной поверхности в зарождении льда и микроскопического механизма зарождения льда на молекулярном уровне имеет решающее значение как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В работе [13] предложена теория кристаллизации на поверхности раздела фаз на основе классической теории зародышеобразования. Такое зародышеобразование вблизи свободной поверхности воды термодинамически более предпочтительно, чем в объеме, если $\sigma_{sv} - \sigma_{lv} > \sigma_{ls}$, где σ_{sv} , σ_{lv} и σ_{ls} – напряжения поверхностного натяжения на границах раздела «твердое тело–жидкость», «твердое тело–пар» и «жидкость–пар» соответственно.

Существуют две основные модели: первая включает совокупное взаимодействие всех атомов (их зарядов TIP4P/ice) [14], где изучение статистических аспектов зарождения льда производится с использованием квантово-химических расчетов.

Вторая модель – кластерная модель воды [15], которая значительно повышает вычислительную эффективность из-за отсутствия дальнедействующих кулоновских электростатических взаимодействий. Кроме того, эта модель учитывает особенности термодинамики и структуры воды, а также позволяет рассчитывать форму льда при различном давлении окружающей среды [16], такую как гексагональная, кубическая и при температуре 0 °С. В работе [17] с использованием данной модели обнаружили, что зародышеобразование остается объемным в пленках толщиной >3,5 нм, но скорость зародышеобразования начинает уменьшаться при толщине <3,5 нм при температуре 220 К. Показано, что замерзание воды начинается вдали от границы раздела фаз «воздух–вода».

Молекулы льда, наблюдаемые в тонкой свободной пленке воды толщиной 8 нм, уравновешенной при температуре 206 К в течение 2,63 нс, приведены на рис. 1. Сравнение скорости зародышеобразования показало, что в пленках воды толщиной 8, 6 и 4 нм интенсивность зародышеобразования при разных температурах может увеличиваться на 100–500 %.

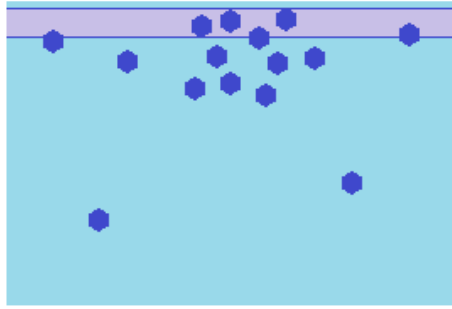


Рис. 1. Образование зародышей льда в тонкой пленке воды

Зарождение льда начинается с образования зародышей, подобных льду вида I_a , вблизи свободной поверхности, но зародыши быстро трансформируются в более стабильный обычный лед [18].

В работе [19] показано, что вода имеет ближний порядок, а лед – дальний порядок нанометровых доменов, подобных льду на границе раздела «воздух–вода». При анализе первых нескольких слоев поверхности воды идентифицирована упорядоченная локальная структура в двумерной плоскости четко определенных двух самых внешних молекулярных слоев, состоящих из пяти-, шести- и семичленных кольцевых структур молекул воды. Недавнее экспериментальное исследование двумерных кристаллов льда, сформированных на твердой подложке с использованием сканирующей туннельной микроскопии, показывает, что предупорядоченная структура двумерного гексагонального льда состоит из большого количества пяти-, шести- и семичленных кольцевых структур [20]. Это подразумевает, что поверхность воды обладает двумерной гексагональной ледяной локальной структурой.

Основную роль в зародышеобразовании льда, вызванном поверхностью, играет предварительный порядок в подповерхностных областях. Нарушение симметрии на поверхностях не только вызывает расслоение, т. е. ближний трансляционный порядок, приводящий к двумерному порядку, подобному льду, но и растягивает поверхности, что приводит к отрицательному давлению в подповерхностных областях. В то время как первый порядок способствует индукции двумерного порядка, подобного льду, второй порядок оказывает большее влияние на усиление предварительных порядков, подобных виду I_a . Это можно объяснить тем фактом, что двумерный ледяной порядок на поверхности (в отличие от случая твердого субстрата) не так устойчив из-за поверхностных флуктуаций, т. е. капиллярных волн, которые его сильно возмущают.

Градиент температуры – еще один важный фактор, с помощью которого можно контролировать зарождение кристаллов. Образование льда неоднородно распределяется в водных пленках [21]. Поверхностная подвижность воды, согласно кластерной модели, медленнее, чем внутренняя. В работе [22] для объемной воды доказано, что зарождение льда в переохлажденной воде происходит в менее подвижных областях жидкости. Это явление можно объяснить, во-первых тем, что предупорядоченные области демонстрируют более медленное образование льда в переохлажденной жидкости [23], а во-вторых, предупорядоченность облегчает зарождение кристаллов из-за соответствия угловой симметрии, что снижает энергетические затраты на линии раздела фаз «кристалл–жидкость» [24].

Безусловно, все материалы, особенно полимерные, можно сжать. Модуль объемной упругости связывает приложенное давление с относительным уменьшением объема. Модуль объемной упругости льда при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет ~ 8 ГПа, а это означает, что для изменения объема на $-0,1\%$ требуется давление ~ 8 МПа.

При замерзании воды в замкнутом и недеформируемом объеме, каким может быть трещина или пора в полимере, происходит процесс, хорошо иллюстрируемый фазовой диаграммой воды «плотность–температура» (рис. 2) [25].

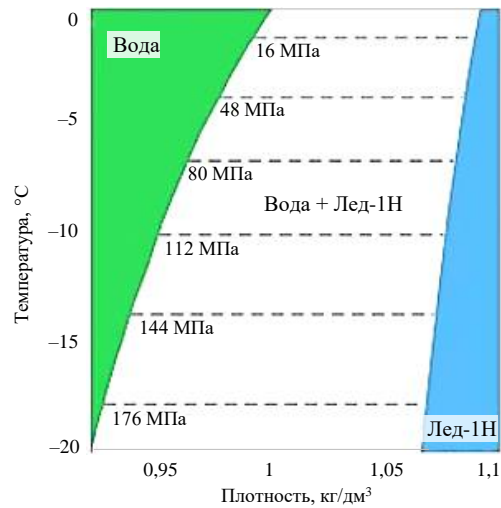


Рис. 2. Фазовая диаграмма воды [8]

По фазовой диаграмме на рис. 2 можно спрогнозировать равновесную реакцию при нагревании или охлаждении воды при постоянном объеме (при увеличении температуры) или сжатии/расширении воды при постоянной температуре. При постоянном объеме (при температуре 0 °C и плотности 1 кг/дм³) требуется избыточное давление >200 МПа при температуре 20 °C, чтобы получить даже 50%-ную смесь воды и льда.

Из приведенной на рис. 3 фазовой диаграммы состояния воды в координатах «температура–давление» [26, 27] видно, что при давлении 200 МПа вода принимает компактную структуру льда-III, с помощью которой решается проблема аномально большого объема структуры льда-I. Видно также, что лед-III образуется (в равновесии) при охлаждении до температуры 251 К (-22 °C).

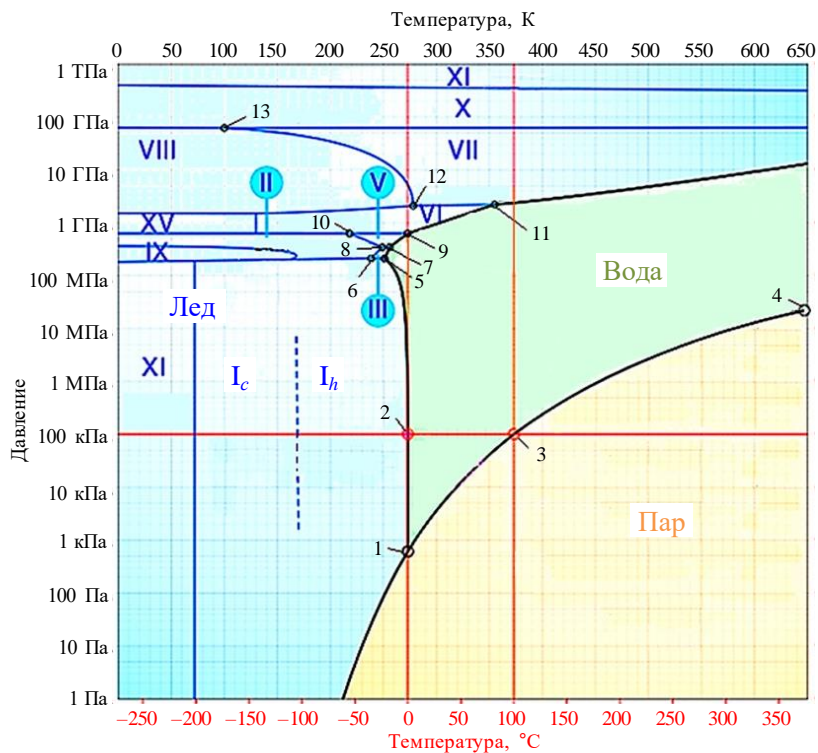


Рис. 3. Диаграмма состояния «температура–давление»

На рис. 3 показаны критические точки, значения которых описаны в табл. 1.

Таблица 1

Критические точки

Условный номер на схеме (рис. 3)	Название точки	Температура, К	Давление
1	Тройная точка (лед/вода/пар)	273,16	611,657 Па
2	Точка замерзания при атмосферном давлении	273,15	101,325 кПа
3	Точка выпаривания при атмосферном давлении	373,15	101,325 кПа
4	Критическая точка	647,946	22,064 МПа
5	Точка образования льда-III	251,165	208,9 МПа
6	Точка перехода льда-III в лед-II	238,5	212,9 МПа
7	Точка образования льда-V из воды	256,164	350,1 МПа
8	Точка перехода льда-III в лед-V	248,85	344,3 МПа
9	Точка начала образования льда-VI из воды	272,99	632,4 МПа
10	Точка окончания образования льда-V	218	620 МПа
11	Точка начала образования льда-VII	355	2,216 ГПа
12	Точка начала образования льда-VIII	278	2,1 ГПа
13	Точка образования льда-X	100	62 ГПа

В табл. 2 приведены плотности основных разновидностей льда.

Таблица 2

Разновидности кристаллической структуры и плотность льда

Кристаллическая форма льда (вид)	Плотность, кг/дм ³
Гексагональная (I _h)	0,92
Кубическая (I _c)	0,93
Ромбовидная (II)	1,17
Тетрагональная (III)	1,14
Ромбовидная (IV)	1,27
Моноклинная (V)	1,23
Тетрагональная (VI)	1,31
Кубическая (VII)	1,5
Тетрагональная (VIII)	1,46
Тетрагональная (IX)	1,16
Кубическая (X)	2,51
Орторомбическая (XI)	0,92
Псевдоорторомбическая (XV)	1,3

При дальнейшем охлаждении смеси льда-I и льда-III вода превращается в смесь льда-I и льда-II, потом – в смесь льда-IX и льда-II, а затем – в смесь льда-XI и льда-IX. Это следует из направления горизонтальной линии на рис. 3 зависимости температуры от давления и данных о том, что плотность льда-I и льда-XI составляет >1 кг/дм³,

а плотность льда-II, льда-III и льда-IX составляет $<1 \text{ кг/дм}^3$. Таким образом, для поддержания постоянного значения плотности 1 кг/дм^3 требуется комбинация льда с более высокой и более низкой плотностью. Как видно из данных рис. 3, в условиях, близких к атмосферным около поверхности Земли, замерзание воды приводит к почти мгновенному возрастанию давления – от точки 2 и выше.

Важное значение имеют не только температура и давление, но и скорость изменения этих параметров. Так, достаточно быстрое охлаждение связано с кинетическими ограничениями, которые замедляют или даже предотвращают фазовые переходы. Жидкую воду можно охладить настолько быстро (за миллисекунды), что кристаллы практически никогда не образуются, даже если термодинамическая движущая сила велика. В этом случае твердая вода находится в стеклообразном или аморфном состоянии.

При постоянном объеме и плотности воды и постепенном снижении температуры вода остынет до температуры $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем, по мере остывания, она перейдет из состояния воды при этой температуре в состояние ледяной воды при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до достижения значения давления $\sim 1 \text{ МПа}$. Затем вода остынет до температуры $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ в виде смеси воды и льда, и для сохранения той же плотности потребуется давление $>209,9 \text{ МПа}$. При меньшем давлении и температуре ниже $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ вода окончательно превратится в лед.

При дальнейшем снижении температуры вода охладится, как комбинация обычного льда и льда-III (тетрагонального кристаллического льда), до температуры $-38 \text{ }^\circ\text{C}$, оставаясь при неизменном давлении. Поскольку вода охлаждается, то для поддержания ее объема постоянно требуется ненамного большее давление, чем $209,9 \text{ МПа}$. Затем лед превращается в комбинацию обычного льда и льда-II (ромбоэдрическая кристаллическая форма льда с высокоупорядоченной структурой) в соотношении приблизительно 1:1, при том же давлении. Наконец, при температуре ниже $\sim 165 \text{ К}$ образуется обычный лед и лед-IX, который охлаждается до температуры 0 К , что удивительно при приблизительно таком же давлении ($\sim 209,9 \text{ МПа}$).

При температуре $<65 \text{ К}$ лед превращается в лед-XI, который также имеет плотность $<1 \text{ кг/дм}^3$ и на самом деле является просто другой формой льда-I_h. Плотность всех этих типов льда приблизительно одинакова и отличается от 1 кг/дм^3 (табл. 2), поэтому в каждом случае при снижении температуры фазовая смесь составляет приблизительно половину каждого вещества.

В соответствии с первой частью статьи [28], вода проникает в поры и трещины на поверхности ПКМ и за счет капиллярных сил и разницы давлений проникает внутрь. Внутри образца ПКМ вода может находиться в двух видах, зависящих от геометрических размеров пор, – в виде сорбированной воды (полимолекулярный слой толщиной до 10 нм) и свободной воды (толщина слоя $>10 \text{ нм}$). В первом случае вода при замораживании образует аморфную форму, так как не хватает материала и пространства для формирования кристаллической структуры. Во втором случае вода при застывании образует кристаллический лед – лед-I_h.

В случае увеличения давления выше, чем значение прочности материала, оболочка поры или трещины, содержащей достаточный (толщиной $>8 \text{ нм}$) слой воды, может быть деформирована. Кристаллическая форма льда в замкнутом объеме поры создает давление на стенки и под действием этого давления стенки могут упруго, а затем и пластически деформироваться. Из традиционной диаграммы деформирования образцов углепластика [29] видно, что максимальная упругая деформация углепластика составляет не более 1% , в то время как лед-I_h имеет плотность $0,92 \text{ кг/дм}^3$, т. е. его объем увеличивается пропорционально снижению плотности – на $8,7 \%$. При этом если

оболочке поры или трещины не удастся деформироваться упруго или сдвинуться, то оболочка неминуемо деформируется, т. е. в поре появится трещина, а трещина либо увеличится, либо появятся новые трещины.

Предел прочности при растяжении у направленно-армированных ПКМ вдоль волокон, как правило, значительно больше предела прочности поперек волокон [30].

Основные поры в массе ПКМ образуются вдоль волокон, в местах контакта волокна и связующего, поэтому влага наиболее интенсивно проникает именно через сечение образца ПКМ. При проникновении влаги трансверсально (через слой связующего) и распределении свободной влаги на границе «волокно–связующее» ее количество значительно меньше. Однако и в том, и в другом случае при переходе температуры через нулевое значение начинает образовываться лед- I_h малой плотности и большего объема в соответствии с данными рис. 3. Давление при этом увеличивается до 1 МПа, а постепенное снижение температуры до $-(5-7)^\circ\text{C}$ приводит к увеличению давления до 10 МПа и при дальнейшем снижении температуры до -22°C давление увеличивается до 200 МПа. Если значения силы адгезии и упругости связующего меньше указанных значений, происходит отрыв связующего от волокна или расширение поры/трещины в связующем. Причем этот процесс происходит по пути наименьшего сопротивления – разрушение происходит не поперек, а вдоль армирующего волокна. Этот процесс приводит к интенсивному выкрашиванию связующего на поверхности ПКМ, оголению волокон, увеличению площади поверхности и ее шероховатости, а также к дальнейшему ускорению развития процессов старения и деструкции материала.

Отрицательное воздействие перехода температуры через нулевое значение подтверждено большим количеством исследований. Например, в статье [31] разрушающее воздействие низких температур на ПКМ, содержащих влагу в капиллярах, порах и микропустотах, усиливается. Доля замерзающей воды, в свою очередь, увеличивается с ростом пористости эпоксидного полимера, изученном в работе [32]. Прочность контрольных образцов составила 16,2 МПа, а после циклирования (замораживание \rightleftharpoons нагрев) она снизилась до 9,2 МПа (на 57 %). Эффект объясняется неравномерным распределением клея и возникающими в результате пустотами [33].

С другой стороны, воздействие 125 и 250 циклов (при температурах от -20 до $+20^\circ\text{C}$) на прочность клеевого соединения полимерного композита со сталью (адгезив + эпоксидная смола) изучено в работе [34]. Измерена прочность сухих образцов, а также образцов, выдержанных в дистиллированной и соленой воде при температуре 45°C в течение 90 дней (водопоглощение составило 1,7–1,4 %). Образцы, замоченные в воде, показали снижение значений предела прочности и модуля упругости при растяжении, характерных для пластификации. Дополнительные циклы «охлаждение \rightleftharpoons нагрев» не выявили значительного изменения прочности. Термические циклы от -55 до $+130^\circ\text{C}$, характерные для режимов полета сверхзвукового самолета, выполняли для образцов авиационных материалов [35]. После 300 циклов изучены свойства сухого и влажного образцов с содержанием воды 0,8 %. Заметных различий в механических свойствах не наблюдалось.

Таким образом, если насыщение ПКМ водой не приводит к увеличению дефектов полимерной матрицы и ее поверхности с волокном, вода не находится в микрокапиллярах в виде отдельной фазы, а распределена в слое толщиной <8 нм при использовании полярного пластификатора, то дополнительный цикл «охлаждение \rightleftharpoons нагрев» не приводит к значительному ухудшению свойств.

Заключения

При переходе температуры ПКМ через нулевое значение (замерзание) в порах размером >8 нм происходит постепенное образование кристаллов льда. Наиболее интенсивное зародышеобразование происходит на границе раздела фаз «воздух–вода», из-за чего лед образует пробку и запирает оставшуюся воду в замкнутом объеме. По мере снижения температуры и увеличения доли льда в воде (при постоянном объеме) начинает расти давление – вплоть до 1 МПа.

При снижении температуры до -22 °С давление в объеме увеличивается до 209,9 МПа. При таком давлении (напряжении) возможно повреждение не только связующего, но и армирующих стекло- и углеродных волокон.

Причины разрушения ПКМ при переходе температуры через нулевое значение: наличие пор и трещин размером >10 нм; капиллярное движение жидкости, т. е. гидрофильность поверхности поры или трещины, волокна; снижение температуры до значений, при которых давление превышает предел прочности материала.

Публикация подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2024-528 от 24.04.2024 на реализацию КНП по приоритетным направлениям научно-технологического развития).

Список источников

1. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). С. 70–80. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.11.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
2. Каблов, Е.Н., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Старение полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2023. 536 с.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). С. 32–51. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
4. Лаптев А.Б., Павлов М.Р., Новиков А.А., Славин А.В. Современные тенденции развития испытаний материалов на стойкость к климатическим факторам (обзор). Часть 1. Испытания новых материалов // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). С. 114–122. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
5. Whiteside M., Herndon J.M. Unequivocal Detection of Solar Ultraviolet Radiation 250–300 nm (UV-C) at Earth's Surface // European Journal of Applied Sciences. 2023. Vol. 11. No. 2. P. 455–472. DOI: 10.14738/aivp.112.14429.
6. Лаптев А.Б., Садков В.Р., Николаев Е.В., Зеленева Т.О. Влияние ветра на температуру и увлажнение образцов материалов при климатических испытаниях // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). С. 112–120. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-112-120.
7. Tabazadeh A., Djikaev Y.S., Reiss H. Surface crystallization of supercooled water in clouds // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2002. Vol. 99. P. 15873–15878.
8. Debenedetti P.G., Stanley H.E. Supercooled and Glassy Water // Physics Today. 2003. Vol. 56. No. 6. P. 40–46. DOI: 10.1063/1.1595053.
9. Sharp R.P. Living Ice: Understanding Glaciers and Glaciation. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 225 p.

10. Sun G., Tanaka H. Surface-induced water crystallisation driven by precursors formed in negative pressure regions // *Nature Communications*. 2024. Vol. 15. Art. 6083. DOI: 10.1038/s41467-024-50188-1.
11. Kulmala M. How Particles Nucleate and Grow // *Science*. 2003. Vol. 302. No. 5647. P. 1000–1001. DOI: 10.1126/science.1090848.
12. Herbert R.J., Murray B.J., Dobbie S.J. et al. Sensitivity of liquid clouds to homogenous freezing parameterizations // *Geophysical Research Letters*. 2015. Vol. 42. P. 1599–1605.
13. Djikaev Y.S., Tabazadeh A., Hamill P. et al. Thermodynamic conditions for the surface-stimulated crystallization of atmospheric droplets // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002. Vol. 106. No. 43. P. 10247–10253. DOI: 10.1021/jp0259234.
14. Espinosa J.R., Sanz E., Valeriani C. et al. Homogeneous ice nucleation evaluated for several water models // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141. Is. 18. Art. 18C529. DOI: 10.1063/1.4897524.
15. Molinero V., Moore E.B. Water modeled as an intermediate element between carbon and silicon // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. Vol. 113. No. 13. P. 4008–4016. DOI: 10.1021/jp805227c.
16. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // *Nature Materials*. 2014. Vol. 13. P. 733–739. DOI: 10.1038/nmat3977.
17. Hayton J.A., Davies M.B., Whale T.F. et al. The limit of macroscopic homogeneous ice nucleation at the nanoscale // *Faraday Discussions*. 2024. Vol. 249. P. 210–228. DOI: 10.1039/D3FD00118J.
18. Abascal J.L.F., Sanz E., García Fernández R. et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 122. Is. 23. Art. 234511. DOI: 10.1063/1.1931662.
19. Odendahl N.L., Geissler P.L. Local ice-like structure at the liquid water surface // *Journal of the American Chemical Society*. 2022. Vol. 144. No. 25. P. 11178–11188. DOI: 10.1021/jacs.2c01739.
20. Ma R., Cao D., Zhu Ch. et al. Atomic imaging of the edge structure and growth of a two-dimensional hexagonal ice // *Nature*. 2020. Vol. 577. P. 60–63. DOI: 10.1038/s41586-019-1853-4.
21. Lü Y., Zhang X., Chen M. Size effect on nucleation rate for homogeneous crystallization of nanoscale water film // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2013. Vol. 117. No. 35. P. 10241–10249. DOI: 10.1021/jp405585d.
22. Fitzner M., Sosso G.C., Cox S.J. et al. Ice is born in low-mobility regions of supercooled liquid water // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2019. Vol. 116. No. 5. P. 2009–2014. DOI: 10.1073/pnas.1817135116.
23. Russo J., Tanaka H. Crystal nucleation as the ordering of multiple order parameters // *The Journal of Chemical Physics*. 2016. Vol. 145. Is. 21. Art. 211801. DOI: 10.1063/1.4962166.
24. Russo J., Romano F., Tanaka H. Glass forming ability in systems with competing orderings // *Physical Review X*. 2018. Vol. 8. Is. 2. Art. 021040. DOI: 10.1103/PhysRevX.8.021040.
25. Powell-Palm M.J., Rubinsky B., Sun W. Freezing water at constant volume and under confinement // *Communications Physics*. 2020. Vol. 3. Art. 39. DOI: 10.1038/s42005-020-0303-9.
26. Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W.F. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate // *Nature*. 2014. Vol. 516. No. 7530. P. 231–233. DOI: 10.1038/nature14014.
27. Strobel T.A., Somayazulu M., Sinogeikin S.V. et al. Hydrogen-Stuffed, Quartz-like Water Ice // *Journal of the American Chemical Society*. 2016. Vol. 138. No. 42. P. 13786–13789. DOI: 10.1021/jacs.6b06986.
28. Лаптев А.Б., Матишов Г.Г., Кривушина А.А., Павлов М.Р., Николаев Е.В. Влияние перехода температуры воздуха через нулевое значение на поверхностную целостность полимерного материала. Часть 1. Увлажнение // *Труды ВИАМ*. 2025. № 11 (153). С. 147–156. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-11-147-156.

29. Лобанов Д.С., Вильдеман В.Э., Бабин А.Д. и др. Экспериментальное исследование влияния внешних воздействующих факторов и эксплуатационных загрязнений на работоспособность полимерных волокнистых композиционных материалов // *Механика композитных материалов*. 2015. Т. 51. № 1. С. 97–108.
30. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). С. 38–44. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
31. Startsev O.V., Kychkin A.K., Lebedev M.P. et al. Effects of moisture on aging of polymer composite materials in a cold climate // *Procedia Structural Integrity*. 2020. Vol. 30. P. 162–166. DOI: 10.1016/j.prostr.2020.12.025.
32. Abdelmola F., Carlsson L.A. State of Water in Void-Free and Void-Containing Epoxy Samples // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2019. Vol. 26. P. 556–566.
33. Karbhari V.M. Response of Fiber-Reinforced Polymer Concrete Subjected to Freezing and Freeze-Thaw Cycles // *Construction and Building Composites*. 2002. Vol. 6. P. 35–40.
34. Heshmati M., Haghani R., Al-Emrani M. Durability of GFRP/Steel under Cyclic Wet-Dry and Freeze-Thaw Conditions // *Composites Part B: Engineering*. 2017. Vol. 126. P. 211–226.
35. Jeddí J., Jacquemin F., Vautrin A. Accelerated Hygrothermal Cyclic Tests for Carbon-Epoxy Laminates // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006. Vol. 37. P. 636–645.

References

1. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), pp. 70–80. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 18, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
2. Kablov E.N., Startsev V.O., Laptev A.B. *Aging of polymer composite materials*. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2023, 536 p.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), pp. 32–51. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
4. Laptev A.B., Pavlov M.R., Novikov A.A., Slavin A.V. Current trends in the development of testing materials for resistance to climate factors (review). Part 1. Testing of new materials. *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), pp. 114–122. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-114-122.
5. Whiteside M., Herndon J.M. Unequivocal Detection of Solar Ultraviolet Radiation 250–300 nm (UV-C) at Earth's Surface. *European Journal of Applied Sciences*, 2023, vol. 11, no. 2, pp. 455–472. DOI: 10.14738/aivp.112.14429.
6. Laptev A.B., Sadkov V.R., Nikolaev E.V., Zeleneva T.O. Effect of wind on temperature and moisture content of material samples during climatic tests. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), pp. 112–120. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-112-120.
7. Tabazadeh A., Djikaev Y.S., Reiss H. Surface crystallization of supercooled water in clouds. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, vol. 99, pp. 15873–15878.
8. Debenedetti P.G., Stanley H.E. Supercooled and Glassy Water. *Physics Today*, 2003, vol. 56, no. 6, pp. 40–46. DOI: 10.1063/1.1595053.
9. Sharp R.P. *Living Ice: Understanding Glaciers and Glaciation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1988, 225 p.
10. Sun G., Tanaka H. Surface-induced water crystallisation driven by precursors formed in negative pressure regions. *Nature Communications*, 2024, vol. 15, art. 6083. DOI: 10.1038/s41467-024-50188-1.

11. Kulmala M. How Particles Nucleate and Grow. *Science*, 2003, vol. 302, no. 5647, pp. 1000–1001. DOI: 10.1126/science.1090848.
12. Herbert R.J., Murray B.J., Dobbie S.J. et al. Sensitivity of liquid clouds to homogenous freezing parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 2015, vol. 42, pp. 1599–1605.
13. Djikaev Y.S., Tabazadeh A., Hamill P. et al. Thermodynamic conditions for the surface-stimulated crystallization of atmospheric droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, vol. 106, no. 43, pp. 10247–10253. DOI: 10.1021/jp0259234.
14. Espinosa J.R., Sanz E., Valeriani C. et al. Homogeneous ice nucleation evaluated for several water models. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, vol. 141, is. 18, art. 18C529. DOI: 10.1063/1.4897524.
15. Molinero V., Moore E.B. Water modeled as an intermediate element between carbon and silicon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, no. 13, pp. 4008–4016. DOI: 10.1021/jp805227c.
16. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water. *Nature Materials*, 2014, vol. 13, pp. 733–739. DOI: 10.1038/nmat3977.
17. Hayton J.A., Davies M.B., Whale T.F. et al. The limit of macroscopic homogeneous ice nucleation at the nanoscale. *Faraday Discussions*, 2024, vol. 249, pp. 210–228. DOI: 10.1039/D3FD00118J.
18. Abascal J.L.F., Sanz E., García Fernández R. et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 122, is. 23, art. 234511. DOI: 10.1063/1.1931662.
19. Odendahl N.L., Geissler P.L. Local ice-like structure at the liquid water surface. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, vol. 144, no. 25, pp. 11178–11188. DOI: 10.1021/jacs.2c01739.
20. Ma R., Cao D., Zhu Ch. et al. Atomic imaging of the edge structure and growth of a two-dimensional hexagonal ice. *Nature*, 2020, vol. 577, pp. 60–63. DOI: 10.1038/s41586-019-1853-4.
21. Lü Y., Zhang X., Chen M. Size effect on nucleation rate for homogeneous crystallization of nanoscale water film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, vol. 117, no. 35, pp. 10241–10249. DOI: 10.1021/jp405585d.
22. Fitzner M., Sosso G.C., Cox S.J. et al. Ice is born in low-mobility regions of supercooled liquid water. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, vol. 116, no. 5, pp. 2009–2014. DOI: 10.1073/pnas.1817135116.
23. Russo J., Tanaka H. Crystal nucleation as the ordering of multiple order parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, vol. 145, is. 21, art. 211801. DOI: 10.1063/1.4962166.
24. Russo J., Romano F., Tanaka H. Glass forming ability in systems with competing orderings. *Physical Review X*, 2018, vol. 8, is. 2, art. 021040. DOI: 10.1103/PhysRevX.8.021040.
25. Powell-Palm M.J., Rubinsky B., Sun W. Freezing water at constant volume and under confinement. *Communications Physics*, 2020, vol. 3, art. 39. DOI: 10.1038/s42005-020-0303-9.
26. Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W.F. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate. *Nature*, 2014, vol. 516, no. 7530, pp. 231–233. DOI: 10.1038/nature14014.
27. Strobel T.A., Somayazulu M., Sinogeikin S.V. et al. Hydrogen-Stuffed, Quartz-like Water Ice. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, no. 42, pp. 13786–13789. DOI: 10.1021/jacs.6b06986.
28. Laptsev A.B., Matishov G.G., Krivushina A.A., Pavlov M.R., Nikolaev E.V. The effect of the transition of air temperature through zero on the surface integrity of a polymer material. Part 1. Moistening. *Trudy VIAM*, 2025, no. 11 (153), pp. 147–156. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 26, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-11-147-156.
29. Lobanov D.S., Vildeman V.E., Babin A.D. et al. Experimental study of the influence of external factors and operational contaminants on the performance of polymer fiber composite materials. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 97–108.
30. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), pp. 38–44. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.

31. Startsev O.V., Kychkin A.K., Lebedev M.P. et al. Effects of moisture on aging of polymer composite materials in a cold climate. *Procedia Structural Integrity*, 2020, vol. 30, pp. 162–166. DOI: 10.1016/j.prostr.2020.12.025.
32. Abdelmola F., Carlsson L.A. State of Water in Void-Free and Void-Containing Epoxy Samples. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2019, vol. 26, pp. 556–566.
33. Karbhari V.M. Response of Fiber-Reinforced Polymer Concrete Subjected to Freezing and Freeze-Thaw Cycles. *Construction and Building Composites*, 2002, vol. 6, pp. 35–40.
34. Heshmati M., Haghani R., Al-Emrani M. Durability of GFRP/Steel under Cyclic Wet-Dry and Freeze-Thaw Conditions. *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 126, pp. 211–226.
35. Jeddí J., Jacquemin F., Vautrin A. Accelerated Hygrothermal Cyclic Tests for Carbon-Epoxy Laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, vol. 37, pp. 636–645.

Информация об авторах

Лаптев Анатолий Борисович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Матишов Геннадий Григорьевич, научный руководитель, академик РАН, ЮНЦ РАН, ssc-ras@ssc-ras.ru

Булышева Наталья Ивановна, заведующая лабораторией, к.б.н., ЮНЦ РАН, ssc-ras@ssc-ras.ru

Павлов Михаил Рашитович, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Николаев Евгений Владимирович, заместитель начальника Испытательного центра, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anatoly B. Laptev, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Gennady G. Matishov, Scientific Adviser, Academician of the RAS, SSC of the RAS, ssc-ras@ssc-ras.ru

Natalia I. Bulysheva, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Bio.), SSC of the RAS, ssc-ras@ssc-ras.ru

Mikhail R. Pavlov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Nikolaev, Deputy Head of Testing Center, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.12.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.12.2025.
The article was submitted 11.12.2025; approved and accepted for publication after reviewing 17.12.2025.