

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 544.08,54.084,542.08

О СПЕЦИФИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ВЛАГОНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© М. А. Хасков¹

Статья поступила 11 ноября 2014 г.

Рассмотрено влияние условий динамического механического анализа (ДМА) и методов расчета на значения температуры стеклования T_g образцов после термовлажностного старения (ТВС). Показано, что T_g , рассчитанная из максимумов тангенса потерь, при низких скоростях нагревания и средних степенях влагонасыщения слабо зависит от условий ТВС, что связано с десорбцией молекул воды во время измерений. Температура стеклования, определяемая с использованием экстраполированного начала падения модуля упругости, более корректно отражает понижение T_g после ТВС. Однако при средних степенях влагонасыщения и низких скоростях нагревания частичная десорбция влаги приводит к завышению значений T_g . Предположено, что при оптимальной скорости нагревания, составляющей 5 °С/мин, не возникает значительных градиентов температуры внутри образца и не происходит существенного его высушивания.

Ключевые слова: динамический механический анализ; термовлажностное старение; температура стеклования; условия измерений.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) занимают все большую нишу в современном машиностроении, составляя основу важнейших узлов конструкционных и функциональных деталей [1]. Это обусловлено уникальным сочетанием физико-химических и физико-механических свойств ПКМ в купе с их высокой коррозионной стойкостью и низкой плотностью [2].

Наиболее часто применяются ПКМ, в которых полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии и температура стеклования T_g определяет максимальную температуру эксплуатации. Климатическая стойкость — одно из важнейших свойств ПКМ, также определяющее их эксплуатационные характеристики [3]. Например, в процессе эксплуатации первоначальная температура T_g может меняться под воздействием факторов окружающей среды (биологического и УФ-воздействия, других типов электромагнитного излучения, кислорода воздуха и др.) [4]. Один из существенных факторов, влияющих на температуру стеклования ПКМ в процессе эксплуатации, — совместное влияние влаги и температуры — так называемое термовлажностное старение (ТВС).

Влагонасыщение ПКМ может приводить не только к уменьшению T_g и как следствие понижению температуры эксплуатации композита, но и к изменению ряда его физико-химических, электрофизических и физико-механических свойств, причем сорбция влаги характерна как для термопластичных, так и термореактивных полимеров, при этом для последних она выражена более ярко [5 – 12]. Сорбция влаги в полимерную матрицу, как правило, — обратимый процесс. При этом сорбированная вода выступает пластификатором полимерной матрицы, что приводит к заполнению внутреннего свободного объема и разрыву водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей между цепями полимера внутри матрицы, что, в свою очередь, может вызывать ее набухание и изменение структурных напряжений в образце [5, 4]. Процесс поглощения влаги может сопровождаться и необратимыми процессами, такими как доотверждение связующего, образование и развитие микрповреждений, уменьшение степени межмолекулярной сшивки [13, 14]. Согласно [14] микрповреждения и микротрещины на поверхности могут быть результатом набухания полимера при влагопоглощении. При повышенных температурах вода, вступая в химические реакции с полимерной матрицей, может разлагать ее, причем это зависит как от хи-

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва; e-mail: khaskovma@viam.ru

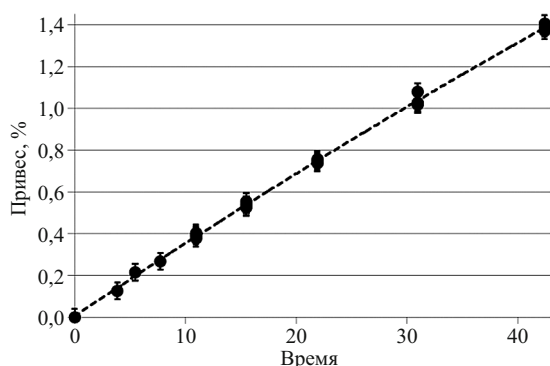


Рис. 1. Зависимость привеса образцов (при влагонасыщении в кипящей воде) от квадратного корня из времени

мического состава полимера, так и условий влагонасыщения (температуры, влажности, агрегатного состояния воды и др.) [15].

Известно, что при стекловании изменяются многие свойства полимерной матрицы (теплоемкость, коэффициент линейного термического расширения, модуль упругости, газопроницаемость и др.), что позволяет фиксировать данный релаксационный переход различными физико-химическими методами анализа [16]. Например, для определения T_g влагонасыщенных полимерных матриц используют методы термомеханического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и др. [17, 19].

Один из наиболее часто используемых и чувствительных методов для определения T_g полимеров и ПКМ на их основе — динамический механический анализ (ДМА) [20]. В процессе ДМА-измерений посредством воздействия осциллирующей силы в образце создаются напряжения, вызывающие деформацию, которые также осциллируют во времени [21]. Между синусоидальной зависимостью созданного напряжения и появившейся деформацией возникает разность фаз δ , зависящая от вязкоупругих свойств образца. Упругую составляющую определяет динамический модуль упругости E' , а вязкую — модуль потерь E'' . Соотношение между модулями выражается формулой:

$$\operatorname{tg} \delta = E''/E'.$$

Как уже было отмечено, сорбция влаги в полимерную матрицу — обратимый процесс и при нагревании удается практически полностью или частично удалить воду из матрицы [12, 22]. При этом происходит частичное восстановление некоторых исходных матричных свойств, в том числе температуры стеклования [23]. В этой связи нагревание образца с различной скоростью в сухой атмосфере до температуры стеклования теоретически может влиять на само значение T_g , так как при ее достижении в образце уже будет находиться меньшее количество влаги, чем при комнатной

температуре, что должно приводить к завышению T_g . В литературе существуют различные точки зрения на роль скорости нагревания при исследовании методом ДМА образцов ПКМ после ТВС. Так, в работе [19] предлагается использовать скорость нагревания, равную $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Это, с одной стороны, позволяет учесть процессы десорбции влаги, температурные градиенты в образце, точность измерения и экспрессность анализа. С другой стороны, чтобы избежать десорбции влаги при измерениях T_g влагонасыщенных образцов, необходима скорость нагревания как минимум в $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ [18]. Однако никаких экспериментальных результатов, подтверждающих данные гипотезы, не приводится.

Цель настоящей работы — сравнительное определение температуры стеклования влагонасыщенных образцов полимерного связующего на основе эпоксидной смолы методом ДМА при различных степенях влагонасыщения и скоростях нагревания. Поскольку поглощение влаги полностью отвержденного связующего больше по сравнению с частично отвержденным, то выбрали полностью доотвержденные образцы с отсутствием остаточной энтальпии реакции доотверждения [9].

Экспериментальная часть. В качестве исходного связующего использовали отвержденное экспериментальное высокодеформативное эпоксидное связующее на основе резорцина и диаминдифенилсульфона, из которого изготовили образцы длиной $50,5 \pm 0,1$, шириной $10,72 \pm 0,15$ и высотой $5,82 \pm 0,15$ мм. Перед влагонасыщением образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 24 ч. Масса образцов после предварительной сушки составляла 4160 ± 100 мг. Влагонасыщение проводили при кипячении в дистиллированной воде в течение заданного промежутка времени. После влагонасыщения образцы извлекали из воды, с помощью ваты удаляли избыток поверхностной воды, затем охлаждали до комнатной температуры в герметичном боксе, чтобы избежать частичной десорбции влаги. Перед измерениями образцы взвешивали и микрометром измеряли их геометрические размеры.

ДМА-измерения проводили на приборе DMA 242 C Netzsch в режиме трехточечного изгиба в динамической атмосфере (80 мл/мин) синтетического воздуха с амплитудой и частотой нагрузки, равными 14 мкм и 1 Гц соответственно. При измерениях образцы нагревали приблизительно на 5°C выше температуры максимума тангенса потерь и затем охлаждали. Вследствие наличия большого температурного градиента внутри образцов температурную калибровку прибора отключили.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в динамической атмосфере азота (70 мл/мин) со скоростью нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты и обсуждения. На рис. 1 показана зависимость привеса массы образца от времени насыщения. Как можно видеть, привес массы прямо пропорционален квадратному корню из времени. В большинстве случаев при насыщении водой эпоксидных связующих, особенно при низких температурах, такая прямолинейная зависимость наблюдается на начальном этапе, а затем происходит постепенный выход на «плато» [24]. Это можно объяснить заполнением молекулами воды свободного объема полимерной матрицы, не приводящим к разбуханию образца, и разрывом некоторых межмолекулярных водородных связей внутри полимера, который, напротив, ведет к разбуханию. Считается, что на данном участке (начальном этапе) диффузия подчиняется второму закону Фика. Это используют для вычисления коэффициента диффузии воды в полимерной матрице [12, 24]. Стоит однако отметить, что для некоторых эпоксидных смол при высоких температурах влагонасыщения зафиксированы отклонение от второго закона Фика и существенная деградация образца [14]. Так, ПКМ на основе эпоксидного связующего (бисфенолы А и Ф) при температуре 90 °С начинает взаимодействовать с водой, что приводит к деградации полимера, увеличению массы, не подчиняющемуся второму закону Фика, при этом зависимость привеса от времени не выходит на «плато» даже при длительном влагонасыщении (7 суток). Несмотря на то что в нашем случае после кипячения на образцах не фиксировали следов деградации, а происходило лишь их разбухание (рис. 2), утверждать о соблюдении второго закона Фика при диффузии воды затруднительно.

Значения T_g образцов после влагонасыщения, полученные методом ДМА при скорости нагревания 5 °С/мин, представлены в таблице. Из нее видно, что T_g , измеренная по началу падения динамического модуля упругости, уменьшается по мере увеличения времени нахождения в кипящей воде. Понижение температуры стеклования по мере насыщения водой характерно для многих полимерных матриц, при этом также имеет место изменение их многих физико-хи-

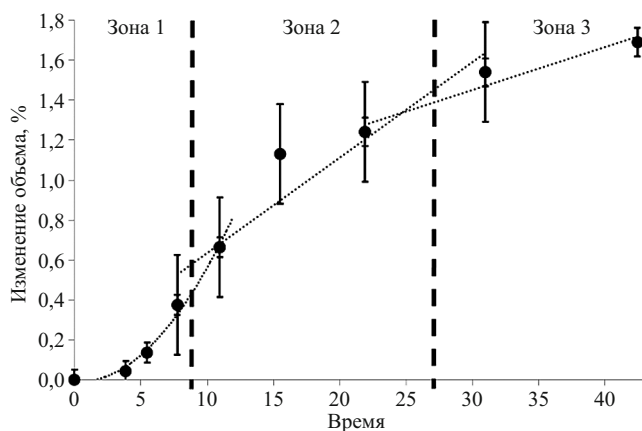


Рис. 2. Зависимость изменения объема образцов от квадратного корня из времени их влагонасыщения. Доверительные интервалы составляют 0,05 (зона 1), 0,25 (зона 2), 0,07 (зона 3)

мических, механических, тепло- и электрофизических свойств [5, 8, 10, 14, 25].

Как можно видеть (см. таблицу), при насыщении до 960 мин максимумы тангенса механических потерь не существенно зависят от времени (степени) влагонасыщения (их разброс находится в пределах 3 – 4 °С), тогда как значения начала падения динамического модуля упругости уменьшаются (разброс достигает 30 °С). В работе [10] отмечается, что максимумы тангенса потерь падают на 3 – 4 °С при влагонасыщении отвержденной эпоксидной смолы до 7 % масс. Однако в работе [8] утверждается, что в случае эпоксидной и бималеинимидной матриц падение может достигать 24 °С. Следует отметить, что значения T_g одного и того же образца, полученные различными методами, могут различаться на более чем 20 °С, причем разность температур стеклования до и после влагонасыщения эпоксидной матрицы также зависит от используемого метода [5, 20]. Так, при влагонасыщении эпоксидной смолы марки 5209 до 1 % масс. падение T_g , измеренное методом ДМА в режиме крутильного маятника, составляло 10 °С, тогда как в режиме пенетрации — 50 °С [5]. Наблюдаемое в наших измерениях

Значения температуры стеклования, полученные при различных степенях влагонасыщения и скоростях нагревания

Время насыщения, мин	Привес, %	Скорость нагревания					
		3 °С/мин		5 °С/мин		10 °С/мин	
		$T_g(E')^1, °C$	$T_g(tg \delta)^2, °C$	$T_g(E')^1, °C$	$T_g(tg \delta)^2, °C$	$T_g(E')^1, °C$	$T_g(tg \delta)^2, °C$
0	0	168 ± 1	197 ± 1	170 ± 1	195 ± 1	176 ± 1	200 ± 1
120	0,66 ± 0,25	163 ± 1	194 ± 1	165 ± 1	196 ± 1	166 ± 1	198 ± 1
240	1,13 ± 0,25	161 ± 1	195 ± 1	162 ± 1	195 ± 1	165 ± 1	196 ± 1
480	1,24 ± 0,25	151 ± 1	193 ± 1	152 ± 1	192 ± 1	147 ± 1	196 ± 1
960	1,54 ± 0,25	141 ± 1	194 ± 1	140 ± 1	193 ± 1	141 ± 1	193 ± 1
1800	1,69 ± 0,07	129 ± 1	189 ± 1	135 ± 1	190 ± 1	139 ± 1	191 ± 1
960 ³	—	165 ± 1	197 ± 1	163 ± 1	195 ± 1	162 ± 1	197 ± 1

¹ Температура стеклования, измеренная по экстраполированному началу падения динамического модуля упругости.

² Температура стеклования, измеренная по максимуму тангенса потерь.

³ Второй нагрев.

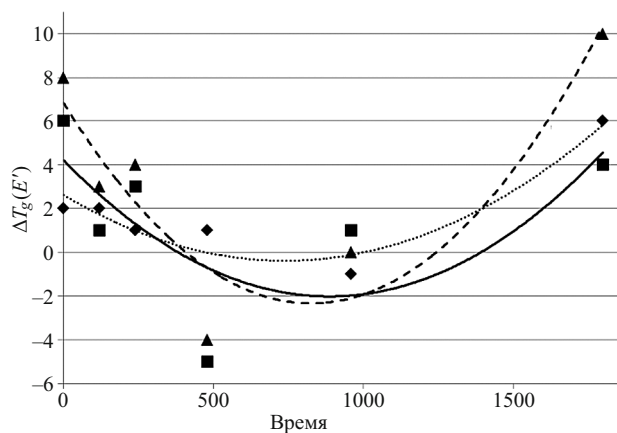


Рис. 3. Зависимость $\Delta T_g(E')$, определенная при различных скоростях нагревания, от времени влагонасыщения: \blacktriangle — скорости нагревания 10 и 3 °C/мин; \blacklozenge — 5 и 3 °C/мин; \blacksquare — 10 и 5 °C/мин; линиями показаны интерполяции значений

существенное понижение температуры стеклования, измеренное по началу падения динамического модуля упругости, и незначительное ее изменение, измеренное по максимуму тангенса потерь, может быть связано с десорбцией влаги из образца во время измерения (см. таблицу).

Известно, что сорбция воды в полимерную матрицу на основе как термопластичных, так и терморективных полимеров — частично обратимый процесс [12]. Более того, при десорбции Θ -связанной воды (заполняет свободный объем) и Λ -связанной воды (встраивается в существующие межмолекулярные водородные связи, что приводит к разбуханию образца и падению температуры стеклования) температура стеклования реактопласта может быть даже выше, чем исходной матрицы. Повышение T_g объясняется наличием достаточно небольшого (около 0,5 % масс.) количества остаточной так называемой Γ -связанной воды, которая за счет образования ди- и более водородных связей внутри полимерной матрицы способствует дополнительной сшивке полимера. Например, согласно [12] при использовании углепластика на основе углеродного волокна Т300 и связующего марки 934 с исходной $T_g = 175$ °C после ТВС образца при 90 °C в течение 9000 ч наблюдали падение T_g до 126 °C. Последующая сушка при температуре 60 °C в течение 1250 ч привела к увеличению T_g до 188 °C, что связано с удалением Θ - и Λ -связанной воды, но с присутствием остаточной Γ -связанной воды, повышающей за счет образования дополнительных водородных связей исходную T_g на 13 °C. Удаление Γ -связанной воды при последующей сушке образца при температуре 100 °C в течение 250 ч привело к близкому к исходному значению температуры стеклования (174 °C), что, возможно, указывает на отсутствие доотверждения под действием воды и условий сушки [12, 13].

Можно предположить, что значения T_g , полученные по началу падения динамического модуля упругости, соответствуют образцу с повышенным содержанием влаги, тогда как при дальнейшем нагревании вода десорбируется. Вследствие того, что после десорбции влаги происходит полное или частичное восстановление некоторых физико-химических свойств полимера, в частности исходного значения температуры стеклования, T_g , измеренная по максимуму тангенса потерь, уже является откликом от полимерной матрицы с близкими к исходному сухому образцу свойствами [12]. На основании данного предположения можно заключить, что скорость нагревания влагонасыщенного образца может влиять на получаемые значения T_g .

Для подтверждения гипотезы провели ДМА-измерения образцов с различной степенью влагонасыщения при различных скоростях нагревания. Падения значений T_g при влагонасыщении в течение 30 ч, измеренные при различных скоростях нагревания, составляли 35 – 40 °C при расчете на основании экстраполированного начала падения динамического модуля упругости и 3 – 9 °C при расчете на основании максимума тангенса потерь (см. таблицу).

Как и было предположено ранее, при достижении максимума тангенса потерь образец успевает высохнуть в условиях измерения, поэтому понижение температуры стеклования не существенно. Падение температуры стеклования, измеренное по экстраполированному падению динамического модуля упругости, имеет достаточно сложную зависимость от степени влагонасыщения и скорости нагревания. Вследствие отключения температурной калибровки прибора для сухого образца прослеживается «нормальная» зависимость температуры стеклования от скорости нагревания: чем выше скорость нагревания, тем выше температура стеклования. При росте скорости нагревания с 3 до 10 °C/мин изменение температуры стеклования $\Delta T_g(E')$, обусловленное, в частности, теплопроводностью и теплоемкостью образца, достигает порядка 8 °C. По мере влагонасыщения $\Delta T_g(E')$ начинает уменьшаться, и при влагопоглощении около 1,2 % масс. (время влагонасыщения — 480 мин) и скорости нагревания 10 °C/мин T_g становится даже меньше, чем T_g , измеренная при скорости нагревания 3 °C (см. таблицу, рис. 3). При этом влагонасыщение отвержденного связующего не приводит к существенному изменению теплофизических свойств образца, например теплоемкости, рассчитанной по правилу аддитивности теплоемкости Нейманна – Коппа, или теплопроводности, рассчитанной по правилу смешения [26, 27].

При более высоких степенях влагонасыщения зависимость температуры стеклования от скорости нагревания снова становится «нормальной».

Наблюдаемую $\Delta T_g(E')$ при различных скоростях нагревания и степенях влагонасыщения можно интер-

претировать присутствием различных типов связанной воды.

Согласно данным микроскопии, отвержденная эпоксидная матрица включает микрочастицы «гель-фракции» с высокой степенью сшивки (мицеллы) [23]. Вследствие высокой степени сшивки мицелл вода плохо проникает в «гель-фракцию» по сравнению с менее сшитой матрицей. Предполагается, что на начальном этапе сорбции, когда действует второй закон Фика, вода сначала поглощается низкосшитой матрицей, а далее при замедлении скорости влагопоглощения начинает проникать в высокосшитые мицеллы [23].

На начальном этапе (зона 1, см. рис. 2) происходит заполнение водой свободного объема без разбухания образца, понижения T_g и разрыв внутримолекулярных водородных связей внутри полимерной матрицы, сопровождающийся разбуханием образца и незначительным уменьшением T_g . На следующем этапе (зона 2), при котором пропорционально количеству поглощенной воды увеличивается объем, происходит преимущественно разрыв внутримолекулярных водородных связей. И, наконец, на третьем этапе (зона 3) вода начинает медленно проникать в высокосшитые мицеллы, что ведет к незначительному росту объема образца.

Вследствие практически неизменности T_g при кипячении образцов менее 2 ч (зона 1) изменение скорости нагревания не должно приводить к «аномальному» поведению температуры стеклования, т.е. в случае некалиброванного по температуре прибора значения T_g должны увеличиваться пропорционально росту скорости нагревания.

В зоне 2 (кипячение образцов 2–13 ч), т.е. при средних степенях влагонасыщения, сорбированная вода преимущественно встраивается в структуру существующих межмолекулярных водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей, что приводит к пропорциональному увеличению объема и понижению температуры стеклования. Но поскольку сорбция воды в данном случае — частично обратимый процесс, то при нагревании образца до температуры стеклования происходит испарение воды из полимерной матрицы.

Сорбция и десорбция воды в данном случае определяются коэффициентом диффузии воды внутри полимерной матрицы, поскольку десорбция воды с поверхности полимера протекает существенно быстрее. Коэффициент диффузии увеличивается по мере насыщения полимера водой, а энергия активации диффузии уменьшается, что указывает на интенсификацию процесса диффузии при увеличении влагосодержания [13]. Повышенный коэффициент диффузии во влагонасыщенных пластике связан с возможной деструкцией связующего во время ТВС, поскольку деградация полимера при ТВС может приводить к изменению механизма диффузии молекул воды в полимерной матрице [28, 29].

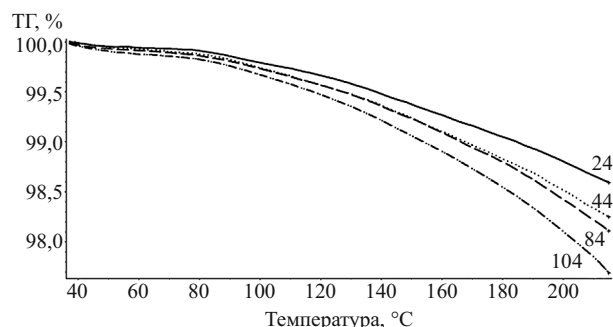


Рис. 4. Температурная зависимость изменения массы образцов после ТВС при нагревании в азоте со скоростью 10 °С/мин и различном времени влагонасыщения

Коэффициент диффузии молекул воды в полимерной матрице при влагонасыщении при 90 °С стеклопластиков на основе как полиэфирных, так и эпоксидных смол сначала возрастает, но затем после 20 ч экспозиции начинает уменьшаться [30]. Таким образом, можно предположить, что десорбция воды более влагонасыщенных образцов будет происходить быстрее, а различные скорости нагревания приведут к «аномальному» поведению T_g при средних степенях насыщения водой.

Для средних степеней влагонасыщения повторный нагрев образцов (см. таблицу) приводит к повышению температуры стеклования, и для скорости нагрева 3 °С/мин ее значения становятся близкими к исходному сухому образцу. Однако тенденция для других скоростей нагревания остается «аномальной» (более высокая скорость нагревания характеризуется более низкой температурой стеклования), что указывает на неполное удаление влаги при первом нагреве. Это подтверждают измеренные потери массы образцов, влагонасыщенных при 960 ч, которые составили 0,90, 0,78 и 0,66 % для скоростей нагревания 3, 5 и 10 °С/мин соответственно. Возможно, низкая скорость нагревания при измерениях приводит к существенному искажению значений T_g вследствие достаточно быстрой десорбции воды. Учитывая незначительную зависимость изменения температуры максимума тангенса потерь от условий влагонасыщения в зоне 2, можно предположить, что использование данного критерия при оценке падения температуры стеклования при ТВС нецелесообразно.

И наконец, в зоне 3 (кипячение образцов более 13 ч) молекулы воды, возможно, преимущественно диффундируют в высокосшитые мицеллы («гель-фракцию» отвержденной эпоксидной смолы), что сопровождается не столько ощутимым изменением объема, сколько существенным падением T_g . Вероятно, данный процесс характеризуется меньшим значением коэффициента диффузии, следовательно десорбция будет протекать медленнее и как результат — наблюдаться «нормальная» зависимость T_g от скорости нагревания для некалиброванного по температуре прибора.

При термогравиметрическом анализе уменьшение массы образцов для всех исследованных степеней влагонасыщения происходило достаточно монотонно (рис. 4) от температуры выше 80 °С до температуры, близкой к температуре тангенса максимума потерь. Потеря массы при нагревании выше 200 °С превышает привес, обусловленный влагопоглощением, что, возможно, указывает на параллельные десорбции реакции термодеструкции полимерной матрицы (см. таблицу, рис. 4).

Таким образом, процесс влагопоглощения исследованных полимерных материалов условно можно разделить на три этапа. Первый (при кипячении образцов до 2 ч) характеризуется незначительным увеличением объема и практически полным высушиванием в ходе измерения при достижении температуры максимума тангенса потерь. Второй (при кипячении образцов 2 – 13 ч), или среднее влагонасыщение, характеризуется относительно высоким коэффициентом диффузии молекул воды в полимерной матрице, что приводит к достаточно быстрой десорбции воды и завышенному значению T_g при низких скоростях нагревания. Третий (при кипячении более 13 ч) характеризуется существенным падением T_g вследствие (как было предположено) проникновения молекул воды в высокосшитую «гель-фракцию» эпоксидной матрицы и частичного разрушения межмолекулярной сшивки (системы водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей в полимерной матрице).

Показано, что значения T_g , рассчитанные из значений максимума тангенса потерь, при средних степенях влагонасыщения и низких скоростях нагревания незначительно зависят от условий ТВС, что, вероятно, связано с высокой скоростью десорбции молекул воды во время проведения измерений. Значения T_g , получаемые при использовании экстраполированного начала падения динамического модуля упругости, более корректно отражают понижение температуры стеклования после ТВС, однако при средних степенях влагонасыщения и низких скоростях нагревания образец во время измерения частично десорбирует влагу, что приводит к завышению T_g . На этом основании можно предположить, что при определении T_g методом ДМА оптимальная скорость нагревания образцов, подверженных ТВС, составляет 5 °С/мин. Она не приводит к возникновению существенных градиентов температуры внутри образца и ее можно считать искомым компромиссом между точностью измерения и экспрессностью анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Campbell F. C.** Structural Composite Materials. — ASM International, 2010. — 612 p.
2. **Каблов Е. Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7 – 17.

3. **Кириллов В. Н., Старцев О. В., Ефимов В. А.** Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 412 – 423.
4. **Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения / *Деформация и разрушение материалов*. 2011. № 1. С. 34 – 41.
5. **Komorowski J. P.** Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part II: Physical properties / *Aeronautical note NEA-AN-10*. 1983. Vol. 22700. P. 1 – 56.
6. **Komorowski J. P.** Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part III: Mechanical properties 1 — Static tests / *Aeronautical note NAE-AN-11*. 1983. Vol. 21299. P. 1 – 52.
7. **Walter H., Shirangi H., Dermitzaki E., Wunderle B., Michel B.** Study on the Effect of Moisture and Elevated Temperature on the Fracture Properties of Visco Elastic Polymers / *Proceedings of the 12-th International Conference on Fracture*. Ottawa. 2009. P. 1775 – 1783.
8. **Lee S. G., Choi J. I., Koh W., Jang S. S., Kim J., Kim G.** Effect of Temperature on Water Molecules in a Model Epoxy Molding Compound: Molecular Dynamics Simulation Approach / *IEEE Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology*. 2011. Vol. 1. N 10. P. 1533 – 1542.
9. **Enns J. B., Gillham J. K.** Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy / *Journal of Applied Polymer Science*. 1983. Vol. 28. N 9. P. 2831 – 2846.
10. **Li L., Yu Y., Su H., Zhan G., Li S., Wu P.** The Diffusion Mechanism of Water Transport in Amine-Cured Epoxy Networks / *Applied Spectroscopy*. 2010. Vol. 64. N 4. P. 458 – 465.
11. **Ефимов В. А., Шведкова А. К., Коренькова Т. Г., Кириллов В. Н.** Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях / *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 52. С. 68 – 73.
12. **Lucas J. P., Zhou J.** Moisture Interaction Characteristics and Fracture in Polymer Composites / *Proceedings of The Tenth International Conference on Composite Materials (ICCM-10)*. Canada. 1995. P. VI-247 – VI-255.
13. **Фролов А. С., Панин С. В.** Оценка параметров влагопереноса углепластика авиационного назначения на начальной стадии натурной климатической экспозиции / *Труды ВИАМ*. 2014. № 7. Ст. 08.
14. **Wolff E. G.** Moisture effects on polymer matrix composites / *Sample journal*. 1993. Vol. 29. N 3. P. 11 – 19.
15. **Ellyin F., Rohrbacher C.** Effect of Aqueous Environment and Temperature on Glass-Fibre Epoxy Resin Composites / *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2000. Vol. 19. P. 1405 – 1427.
16. **Herman M. F.** Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 2. — John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 743 p.
17. **Кириллов В. Н., Ефимов В. А., Шведкова А. К., Николаев Е. В.** Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ / *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 4. С. 41 – 45.
18. **Lampman S.** Characterization and Failure Analysis of Plastics. — ASM International, 2003. — 482 p.
19. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) / *ASTM D 7028-07*.
20. **Хасков М. А.** Сравнительное определение температур стеклования полимерных композиционных материалов методами ДСК, ТМА и ДМА / *Вопросы материаловедения*. 2014. Т. 79. № 3. С. 138 – 144.
21. **Menard K. P.** Dynamic mechanical analysis. — Taylor & Francis Group, 2008. — 218 p.
22. **Shirangi M. H., Fan X. J., Michel B.** Study on the Effect of Moisture and Elevated Temperature on the Fracture Properties of Visco Elastic Polymers / *Proceedings of the IMAPS 2008. 41st International Symposium on Microelectronic*. Rhode Island. 2008. P. 001082 – 001089.
23. **Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения / *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 11. С. 19 – 27.
24. **Adamson M. J.** Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials / *NASA Technical Memorandum NASA-TM-78610*, N 79-31353. — 35 p.
25. **Yu Y.-J., Hearon K., Wilson T. S., Maitland D. J.** The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams / *Smart Materials and Structures*. 2011. Vol. 20. N 8. P. 085010:1 – 16.

26. **Хасков М. А., Архангельский И. В., Авдеев В. В.** Исследование температурной зависимости изобарной теплоемкости интеркалированных соединений графита с литием / Российский химический журнал. 2006. № 1. С. 110 – 113.
27. **Хасков М. А.** Влияние наполнителя на кинетические характеристики стеклования в полимерных композиционных материалах / Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 3. С. 372 – 382.
28. **Панин С. В., Старцев О. В., Кротов А. С.** Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги / Труды ВИАМ. 2014. № 7. Ст. 09.
29. **Komorowski J. P.** Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part I: Thermal and moisture diffusion in composite materials / Aeronautical note NAE-AN-4. 1983. Vol. 20974. P. 1 – 52.
30. **Sathyanarayanan S.** Investigation Of Moisture Diffusion Process In Fibre Reinforced Composites By Computing Diffusivity Factors Along 3-Perpendicular Directional Axes Of Hot Wet Temperature Resin Matrix / SSRG International Journal of Mechanical Engineering. 2014. Vol. 1. N 2. P. 1 – 7.

REFERENCES

1. **Campbell F. C.** Structural Composite Materials. — ASM International, 2010. — 612 p.
2. **Kablov E. N.** Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tekhnologii ikh pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of materials development and their fabrication for the period of time until 2030 year] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 7 – 17 [in Russian].
3. **Kirillov V. N., Startsev O. V., Efimov V. A.** Klimaticheskaya stoikost' i povrezhdaemost' polimernykh kompozitsionnykh materialov, problemy i puti resheniya [Climatic persistence and defectiveness of polymer matrix composites, problems, and their solutions] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 412 – 423 [in Russian].
4. **Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.** Klimaticheskoe starenie kompozitsionnykh materialov aviatsionnogo naznacheniya. III. Znachimye faktory stareniya [Climatic aging of composite materials for aviation. III. Important factors of aging] / Deform. Razrush. Mater. 2011. N 1. P. 34 – 41 [in Russian].
5. **Komorowski J. P.** Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part II: Physical properties / Aeronautical note NEA-AN-10. 1983. Vol. 22700. P. 1 – 56.
6. **Komorowski J. P.** Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part III: Mechanical properties 1 — Static tests / Aeronautical note NAE-AN-11. 1983. Vol. 21299. P. 1 – 52.
7. **Walter H., Shirangi H., Dermitzaki E., Wunderle B., Michel B.** Study on the Effect of Moisture and Elevated Temperature on the Fracture Properties of Visco Elastic Polymers / Proceedings of the 12-th International Conference on Fracture. Ottawa. 2009. P. 1775 – 1783.
8. **Lee S. G., Choi J. I., Koh W., Jang S. S., Kim J., Kim G.** Effect of Temperature on Water Molecules in a Model Epoxy Molding Compound: Molecular Dynamics Simulation Approach / IEEE Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology. 2011. Vol. 1. N 10. P. 1533 – 1542.
9. **Enns J. B., Gillham J. K.** Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy / Journal of Applied Polymer Science. 1983. Vol. 28. N 9. P. 2831 – 2846.
10. **Li L., Yu Y., Su H., Zhan G., Li S., Wu P.** The Diffusion Mechanism of Water Transport in Amine-Cured Epoxy Networks / Applied Spectroscopy. 2010. Vol. 64. N 4. P. 458 – 465.
11. **Efimov V. A., Shvedkova A. K., Koren'kova T. G., Kirillov V. N.** Issledovanie polimernykh konstruksionnykh materialov pri vozdeistvii klimaticheskikh faktorov i nagruzok v laboratornykh i naturnykh usloviyakh [Investigation of polymer construction materials under the attack of climatic factors and loads in laboratory and full-scale conditions] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2013. N S2. P. 68 – 73 [in Russian].
12. **Lucas J. P., Zhou J.** Moisture Interaction Characteristics and Fracture in Polymer Composites / Proceedings of The Tenth International Conference on Composite Materials (ICCM-10). Canada. 1995. P. VI-247 – VI-255.
13. **Frolov A. S., Panin S. V.** Otsenka parametrov vlagoperenosa ugleplastika aviatsionnogo naznacheniya na nachal'noi stadii naturnoi klimaticheskoi ékspozitsii [Estimation of moisture-diffusion parameters of CFRP for aviation during the beginning of full-scale climatic exposure] / Trudy VIAM. 2014. N 7. Art. 08 [in Russian].
14. **Wolff E. G.** Moisture effects on polymer matrix composites / Sample journal. 1993. Vol. 29. N 3. P. 11 – 19.
15. **Ellyin F., Rohrbacher C.** Effect of Aqueous Environment and Temperature on Glass-Fibre Epoxy Resin Composites / Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2000. Vol. 19. P. 1405 – 1427.
16. **Herman M. F.** Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 2. — John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 743 p.
17. **Kirillov V. N., Efimov V. A., Shvedkova A. K., Nikolaev E. V.** Issledovanie vliyaniya klimaticheskikh faktorov i mekhanicheskogo nagruzheniya na strukturu i mekhanicheskie svoystva PKM [Investigation of the climatic factors and mechanical loads influence on the structure and mechanical properties of polymer matrix composites] / Aviats. Mater. Tekhnol. 2011. N 4. P. 41 – 45 [in Russian].
18. **Lampman S.** Characterization and Failure Analysis of Plastics. — ASM International, 2003. — 482 p.
19. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) / ASTM D 7028-07.
20. **Khaskov M. A.** Srovnitel'noe opredelenie temperatur steklovaniya polimernykh kompozitsionnykh materialov metodami DSK, TMA i DMA [Comparative determination of the glass transition temperature of polymer matrix composites by DSC, TMA and DMA] / Vopr. Materialoved. 2014. Vol. 79. N 3. P. 138 – 144 [in Russian].
21. **Menard K. P.** Dynamic mechanical analysis. — Taylor & Francis Group, 2008. — 218 p.
22. **Shirangi M. H., Fan X. J., Michel B.** Study on the Effect of Moisture and Elevated Temperature on the Fracture Properties of Visco Elastic Polymers / Proceedings of the IMAPS 2008. 41st International Symposium on Microelectronic. Rhode Island. 2008. P. 001082 – 001089.
23. **Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.** Klimaticheskoe starenie kompozitsionnykh materialov aviatsionnogo naznacheniya. I. Mekhanizmy stareniya [Climatic aging of composite materials for aviation. I. Deformation and destruction] / Deform. Razrush. Mater. 2010. N 11. P. 19 – 27 [in Russian].
24. **Adamson M. J.** Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials / NASA Technical Memorandum NASA-TM-78610, N 79-31353. — 35 p.
25. **Yu Y.-J., Hearon K., Wilson T. S., Maitland D. J.** The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams / Smart Materials and Structures. 2011. Vol. 20. N 8. P. 085010:1 – 16.
26. **Khaskov M. A., Arkhangel'skii I. V., Avdееv V. V.** Issledovanie temperaturnoi zavisimosti izobarnoi teploemkosti interkalirovannykh soedinenii grafit s litie [Investigation of temperature dependence of isobar specific heat capacity of graphite intercalation compounds with lithium] / Ross. Khim. Zh. 2006. N 1. P. 110 – 113 [in Russian].
27. **Khaskov M. A.** Vliyaniye napolnitelya na kineticheskie kharakteristiki steklovaniya v polimernykh kompozitsionnykh materialakh [The filler influence on the kinetic characteristics of glass transition in polymer matrix composites] / Zh. Prikl. Khimii. 2014. Vol. 87. N 3. P. 372 – 382 [in Russian].
28. **Panin S. V., Startsev O. V., Krotov A. S.** Diagnostika nachal'noi stadii klimaticheskogo stareniya PKM po izmeneniyu koeffitsienta diffuzii vlazi [Diagnostics of the beginning of the climatic aging of polymer matrix composites by changing in the diffusion coefficient of moisture] / Trudi VIAM. 2014. N 7. Art. 09.
29. **Komorowski J. P.** Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part I: Thermal and moisture diffusion in composite materials / Aeronautical note NAE-AN-4. 1983. Vol. 20974. P. 1 – 52.
30. **Sathyanarayanan S.** Investigation Of Moisture Diffusion Process In Fibre Reinforced Composites By Computing Diffusivity Factors Along 3-Perpendicular Directional Axes Of Hot Wet Temperature Resin Matrix / SSRG International Journal of Mechanical Engineering. 2014. Vol. 1. N 2. P. 1 – 7.