

Научная статья

УДК 539.32:620.179.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-99-117

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ
ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ****Часть 3. Климатическое старение наномодифицированного
цианэфирного углепластика**В.О. Старцев¹, А.М. Варданян¹

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

Аннотация. В третьей части статьи рассмотрено влияние добавок многослойных углеродных нанотрубок (астралена) на изменение коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика на основе цианэфирного связующего, экспонированного 24 мес в условиях умеренного климата и в лабораторных имитационных условиях. Показано, что присутствие 0,5 и 3,0 % (по массе) астралена существенно изменяет КЛТР в стеклообразном и высокоэластическом состояниях связующего для углепластика в исходном состоянии и на этапах 24 мес климатических испытаний в режимах стандартного экспонирования на открытом атмосферном стенде и экспонирования с еженедельными термоциклами, имитирующими режим взлета и посадки самолета. Выявлен механизм стабилизирующего влияния наномодификатора при сопоставлении значений КЛТР, пределов прочности при сжатии и изгибе, температуры стеклования связующего в процессе старения углепластика в натурных и имитационных лабораторных условиях.

Ключевые слова: углеродное волокно, цианэфирное связующее, углепластик, многослойные нанотрубки, коэффициент линейного теплового расширения, прочность, температура стеклования, термоциклы, доотверждение, деструкция, микротрещины, старение

Для цитирования: Старцев В.О., Варданян А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 3. Климатическое старение наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ. 2023. № 4 (122). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-99-117.

Scientific article

**INFLUENCE OF EXTERNAL INFLUENCES ON THE COEFFICIENT
OF LINEAR THERMAL EXPANSION OF CARBON FIBER PLASTICS
Part 3. Climatic aging of nanomodified cyanester carbon plastic**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. In the third part of the article, the influence of additives of multilayer carbon nanotubes (astralene) on the change in the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of CFRP based on a cyanoether binder, exposed for 24 months in a temperate climate and laboratory simulation conditions, is considered. It is shown that the presence of 0.5 and 3.0 wt. % astralene significantly changes the CLTE in the glassy and highly elastic states of the binder carbon fiber in the initial state and at the stages of 24 months of climatic testing in the modes of standard exposure on an open atmospheric stand and exposure with weekly thermal cycles simulating the mode of takeoff and landing of an aircraft. The mechanism of the stabilizing effect of the nanomodifier was revealed when comparing the CLTE, compressive and bending strengths, and the glass transition temperature of the binder during the aging of carbon fiber in natural and simulated laboratory conditions.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 2 (120), 2023; часть 2 – см. «Труды ВИАМ», № 3 (121), 2023.

Keywords: carbon fiber, cyanoether binder, carbon plastics, multilayer nanotubes, coefficient of linear thermal expansion, strength, glass transition temperature, thermal cycles, post-curing, degradation, microcracks, aging

For citation: Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 3. Climatic aging of nanomodified cyanester carbon plastic. *Trudy VIAM*, 2023, no. 4 (122), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-4-99-117.

Введение

Добавка нескольких массовых процентов однослойных (SWCNTs) и многослойных (MWCNTs) углеродных нанотрубок, графеновых нанопластинок (GNPs), наногуглеродного аэрогеля (NCA) и других наночастиц в состав термореактивных полимерных матриц позволяет улучшить механические свойства конструкционных углепластиков [1–3]. Эффективность наномодифицирования возрастает при предварительном оксидировании поверхности частиц функциональными группами C–COOH, C–OH и C–O–C, повышающими их химическую активность [4, 5].

При использовании наномодификаторов улучшение механических показателей происходит как в отдельно отвержденных полимерах, так и в углепластиках [6–8]. Например [6], при содержании в отвержденном эпоксидном полимере MY0510 смеси MWCNTs + GNPs в количестве 2 % (по массе) в сочетании с меламином предел прочности при растяжении σ_t возрастает с 85 до 105 МПа (на 24 %), а модуль упругости E_t – с 3,3 до 4,4 ГПа (на 33 %). Подобное повышение значений σ_t (на 28 %) и E_t (на 18 %) получено в работе [7] при добавлении в отвержденный эпоксидный полимер на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) наночастиц графена с присоединенными группами OH и COOH в количестве 0,2 % (по массе). По данным работы [8], под влиянием GNPs происходит не только улучшение механических показателей эпоксидного полимера Epon 828 и углепластика на его основе, но и изменяется характер разрушения – от хрупкого к пластичному.

Поверхностная модификация поверхности MWCNTs и недопущение агрегирования наночастиц в объеме термореактивных связующих повышают эффективность наномодифицирования углепластиков [4–6, 9, 10]. Главной причиной улучшения механических свойств композитов считается создание мостиков между наночастицами и макромолекулами, повышение межмолекулярного взаимодействия и улучшение передачи нагрузки посредством мостиков, ослабляющих разрушение [6].

Под влиянием наночастиц изменяются не только механические показатели и температура стеклования отвержденных сетчатых полимеров, но также и их коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) в широком интервале температур [11]. В работе [12] методом рентгеновской дифракции показано, что значение КЛТР шестислойного оксида графена из-за слабого межслоевого взаимодействия на 22 % больше, чем в графите. По данным работы [13], значения КЛТР для однослойных углеродных нанотрубок SWCNTs в продольном и трансверсальном направлениях составляют соответственно $-12 \cdot 10^{-6}$ и $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По этой причине добавки наночастиц вызывают снижение КЛТР сетчатых полимеров [14–18].

Например, по результатам моделирования и прямых дилатометрических измерений [14] значение КЛТР эпоксидного полимера DGEBA/DDS (диглицидилового эфира бисфенола А/диаминодифенилсульфона) в стеклообразном состоянии составляет $(54,4 \pm 2,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а в сочетании с SWCNTs уменьшается до $(39,3 \pm 2,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т. е. на 28 %. Подобное уменьшение значений КЛТР (с $80 \cdot 10^{-6}$ до $75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) произошло в эпоксидном полимере Biresin CR83/CH3-10 при добавлении 1,5 % (по массе) оксида графена [15]. Присутствие 5 % (по массе) оксида графена снизило значение КЛТР в стеклообразном состоянии эпоксидного полимера Epon 825 на 32 % [16].

Таким образом, углеродные трубки и пластинки графена снижают значение КЛТР полимеров вследствие отрицательного КЛТР частиц, наноразмеров и большой площади поверхности. Эффективность наномодификаторов SWNTs, MWCNTs и GNPs возрастает по мере улучшения дисперсности, усиления межфазного взаимодействия посредством ковалентных и нековалентных связей. При температуре меньше температуры стеклования значение КЛТР снижается при измельчении и окислении поверхности и достигает 42–52 % [17, 18].

Для расчета значений КЛТР углепластика в направлении армирования (α_1) и в трансверсальном направлении (α_2) используются простые соотношения [19, 20]:

$$\alpha_1 = \frac{E_{fL} \alpha_{fL} V_f + E_m \alpha_m V_m}{E_{fL} V_f + E_m V_m}, \quad (1)$$

$$\alpha_2 = (\alpha_{fH} + \alpha_{fL} \nu_f) V_f + \alpha_m (1 + \nu_m) (1 - V_f) - \alpha_1 [\nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f)], \quad (2)$$

где E – модуль упругости; V – объемное содержание; ν – коэффициент Пуассона; индексы f и m относятся к наполнителю и полимерной матрице соответственно; индексы L и H обозначают продольное и трансверсальное направление волокна.

Следует отметить, что значение КЛТР наномодифицированных полимеров или связующих в углепластиках при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние возрастает [14, 17, 21].

Экспериментально установлено, что наномодифицированные полимеры и углепластики на их основе более стойки к агрессивным термовлажностным воздействиям. Подтверждением этой закономерности являются выборочные результаты ряда исследований [22–36], представленные в табл. 1. Представлены механические показатели материалов (σ_b , E_b , ε – предел прочности, модуль упругости и предельная деформация при растяжении; σ_b , E_b – предел прочности и модуль упругости при изгибе; τ – предел прочности при сдвиге; a – ударная вязкость), а также T_g – температура стеклования полимера или полимерной матрицы углепластика. Сопоставлены значения показателей в исходном состоянии R_0 и их коэффициенты сохранения $k_R = R/R_0$ после пребывания материалов в термовлажностной атмосфере [22–24, 32, 36], в воде [25, 27–30, 33–35], при ультрафиолетовом (УФ) облучении [22, 23], действии химических растворов [30, 31], повышенной температуры [35] и термоциклов [26].

Во всех случаях добавки наномодификаторов SWCNTs, MWCNTs, GNPs и NCA улучшают показатели отвержденных полимеров как в исходном состоянии, так и после воздействия агрессивных сред. Даже при незначительных стабилизирующих эффектах использование нанодобавок улучшает свойства материалов. Например [22], после сочетания термовлажностного воздействия и УФ-облучения показатель E_t гидрированного эпоксидного полимера HDGEBA/TMDA (триметилгександиамин) уменьшился на 30 %, а в сочетании с 0,5 % (по массе) MWCNTs – на 39 % (табл. 1). Однако из-за существенного увеличения этого показателя под воздействием нанотрубок в исходном состоянии (с 500 до 1450 МПа) даже после ускоренного старения показатель E_t имеет величину 885 МПа, что намного превосходит исходное значение данного показателя без добавки наномодификатора.

Общей закономерностью стабилизирующего влияния нанодобавок является улучшение межмолекулярного взаимодействия и повышение стойкости к термоокислению, деструкции и внутренним напряжениям. Наночастицы способствуют увеличению температуры стеклования полимерных матриц и ее сохранению на высоком уровне в термовлажностных условиях [22, 23, 27, 29, 32]. Из данных табл. 1 видно, что среди измеренных показателей R отсутствуют сведения об изменении значений КЛТР при старении полимеров и углепластиков. Поэтому подробное исследование теплового расширения при климатическом старении наномодифицированного углепластика является

Таблица 1
Влияние наномодификаторов на изменение показателей оксидных полимеров и углепластиков в термовлажностных условиях

Материал*	Условия испытаний (T – температура, ϕ – влажность)	Результаты**			Литературный источник
		Показатель R^{***}	Значение показателя в исходном состоянии R_0	Коэффициент сохранения показателя $k_R = R/R_0$	
Гидрированный оксидный полимер HDGEBA/TMDA + 0,5 % (по массе) MWCNTs	2 недели УФ-облучение + 2 недели выдержка при $T = 50^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$ в течение 6 мес	σ_b , МПа	14/28	0,79/0,82	[22]
		E_b , МПа	500/1450	0,70/0,61	
		ε , %	4,5/2,6	1,5/1,7	
		T_g , $^\circ\text{C}$	185,5/188,5	0,956/0,980	
Эпоксид DGEBA/TMDA + 0,5 % (по массе) MWCNTs	2 недели УФ-облучение + 2 недели выдержка при $T = 50^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$ в течение 6 мес	σ_b , МПа	42/59	0,60/0,81	[23]
		E_b , ГПа	7,0/13,5	0,63/0,93	
		ε , %	1,8/0,8	1,4/1,5	
		T_g , $^\circ\text{C}$	80,6/150,5	0,75/0,90	
Углепластик на основе растворного оксидного полимера EPO-622 с добавкой 0,5 % (по массе) GNP и NCA	Термовлажностное старение при $T = 85^\circ\text{C}$ и $\phi = 85\%$ в течение 7 сут	σ_b , МПа	580/640	0,91/0,92	[24]
		E_b , ГПа	31,3/36,3	0,87/0,88	
		τ , МПа	53/55,5	0,80/0,85	
		σ_b , МПа	52,7/44,1	0,91/1,11	
Эпоксидный полимер MGS-L285/H285 с добавкой 1 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 22^\circ\text{C}$ в течение 30 сут	E_b , ГПа	1,94/1,49	0,71/0,79	[25]
Эпоксид DGEBA + 0,5 % (по массе) SWCNTs	84 цикла по ISO 9142-D3: 16 ч при $T = 50^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$ + 2 ч при $T = -20^\circ\text{C}$ + 4 ч при $T = 70^\circ\text{C}$ и $\phi = 50\%$	τ , МПа	14/19,7	0,46/0,70	[26]
			14/20,3	0,46/0,60	
			14/20,8	0,46/0,75	
Эпоксид DGEBA + 0,1 % (по массе) SWCNTs + 0,5 % (по массе) GNP	Выдержка в воде при $T = 40^\circ\text{C}$ в течение 365 сут	$E_b^{60^\circ}$, ГПа	2,1/2,3	0,86/0,85	[27]
		T_g , $^\circ\text{C}$	165/170	1,01/1,00	
		σ_b , МПа	402/471	0,86/0,83	
		ε , мм	3,14/3,61	0,84/0,91	
Эпоксидный углепластик на основе Araldite MY740 с добавкой 0,3 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение 21 сут	E_b , ГПа	2,55/2,95	0,89/0,82	[28]
			168/174	0,97/0,98	
Эпоксидная клеевая пленка FM 300K с добавкой 0,1 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 20 сут	E_b , ГПа	2,55/2,95	0,89/0,82	[29]
		T_g , $^\circ\text{C}$	168/174	0,97/0,98	

Таблица 1. Окончание

Материал*	Условия испытаний (T – температура, ϕ – влажность)	Результаты**			Литературный источник
		Показатель R^{***}	Значение показателя в исходном состоянии R_0	Коэффициент сохранения показателя $k_R = R/R_0$	
Однонаправленный углепластик на основе эпоксидного связующего E51 с добавкой 0,5 % (по массе) MWCNTs	30 сут в воде при $T = 20^\circ\text{C}$	σ_b , МПа	1098/1150	0,92/0,94	[30]
	30 сут в воде при $T = 60^\circ\text{C}$			0,82/0,86	
	30 сут в растворе HCl при $T = 20^\circ\text{C}$			0,89/0,93	
	30 сут в растворе NaOH при $T = 20^\circ\text{C}$			0,91/0,94	
Углепластик на основе бисмаленидинового связующего + 1,5 % (по массе) MWCNTs	7 сут при $T = 80^\circ\text{C}$ и $\phi = 100\%$	σ_b , МПа	910/1300	1,02/1,03	[31]
	7 сут солевого орошения при $T = 80^\circ\text{C}$	a , кДж/м ²	17/24	0,76/0,94	
Двухкомпонентное эпоксидное клеящее соединение AX115S + 0,8 % (по массе) GNP	300 ч при $T = 125^\circ\text{C}$ и $\phi = 56\%$	T_g при повторном нагреве, $^\circ\text{C}$	83/116	1,93/1,47	[32]
	300 ч при $T = 85^\circ\text{C}$ и $\phi = 85\%$			1,57/1,05	
Эпоксидный полимер RTM6 с добавкой 1 % (по массе) MWCNTs	Выдержка в воде при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 7 мес	σ_b , МПа	100/110	0,83/0,93	[33, 34]
		E_b , ГПа	3,0/2,5	0,71/0,79	
	Выдержка в воде при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 7 мес	σ_b , МПа	600/770	0,87/0,93	
		E_b , ГПа	17/18	0,82/0,94	
Эпоксидный полимер RTM6 с добавкой 0,1 % (по массе) MWCNTs	28 сут выдержки в воздухе при $T = 70^\circ\text{C}$	E_b , ГПа	2,93/2,99	1,03/1,03	[35]
	28 сут выдержки в воде при $T = 70^\circ\text{C}$			1,07/1,07	
Эпоксидный полимер ЭД-22/УП-610 с добавкой 1,5 % (по массе) MWCNTs	Термовлажностное старение при $T = 60^\circ\text{C}$ и $\phi = 85\%$ в течение 20 сут	σ_b , МПа	134/118	0,73/0,96	[36]
		E_b , ГПа	2,77/2,40	0,87/1,06	

* SWCNTs – однослойные углеродные нанотрубки; MWCNTs – многослойные углеродные нанотрубки; GNP – графеновые нанопластины; NCA – нанотрубка из аэрогеля.

** В числителе – без наномодификатора, в знаменателе – с добавкой наномодификатора.

*** Показатели R : σ_b , E_b , ε – предел прочности, модуль упругости и предельная деформация при растяжении; σ_b , E_b – предел прочности и модуль упругости при изгибе; τ – предел прочности при сдвиге; a – ударная вязкость; T_g – температура стеклования полимера или полимерной матрицы углепластиков.

Материалы и методы

Для приготовления углепластика использовали цианэфирное растворное связующее ВСЦ-14 с добавками углеродных наночастиц (астраленов) типа MWCNTs в количестве 0; 0,5 и 3 % (по массе). Частицы имели размеры 80–150 нм. Плиты углепластика изготовлены на основе углеродного наполнителя ВТкУ-2.200 из волокон SYT45. Получены следующие характеристики углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200:

Плетение	Саржа
Количество нитей основа/уток, нитей/см	5,0/5,0
Основа	3 К
Уток	3 К
Распределение нитей, %	50/50
Поверхностная плотность, г/м ²	200±10

Плиты углепластиков получали при ступенчатом режиме формования наномодифицированного препрега с конечной температурой отверждения 230 °С и удельном давлении 0,6 МПа в течение 6 ч. Характеристики использованных MWCNTs рассмотрены в работе [1]. При изготовлении астралены подвергали обработке в азотной и серной кислотах, благодаря чему на поверхности частиц образовались функциональные группы С–СООН, С–ОН и С–О–С, повышающие их химическую активность [2, 4, 5].

Климатические испытания углепластиков проведены в натуральных условиях умеренного климата г. Москвы, среднегодовые показатели которого представлены в работе [37]. Проведенные ранее полугодовые климатические испытания аналогичного углепластика ВКУ-27л [38] не показали значимых эффектов старения. Поэтому в данной работе продолжительность экспонирования составила 24 мес с определением показателей после 3, 6, 9, 12, 18 и 24 мес. Использовали два режима испытаний: экспонирование и экспонирование + термоциклирование, имитирующее режим взлета и посадки. Для этого 5 раз в неделю плиты из углепластиков, экспонируемые на открытом атмосферном стенде, переносили на 1 ч в камеру холода с температурой –60 °С, а затем нагревали при 65 °С в течение 1 ч. За 24 мес климатических испытаний проведено 480 термоциклов.

Дополнительно выполнены лабораторные ускоренные климатические испытания, имитирующие 12 и 24 мес экспонирования углепластиков. Имитацию умеренного климата обеспечивали последовательным воздействием: повышенной температуры и относительной влажности воздуха, отрицательной температуры, перепадов температуры, УФ-облучения. Подробные сведения о режиме ускоренных испытаний изложены в работе [21].

Пределы прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b определяли по аналогии с работами [39, 40]. Для исключения влияния обратимого пластифицирующего воздействия влаги по рекомендациям работы [41] перед проведением прочностных измерений образцы углепластиков высушивали при 60 °С до стабилизации массы.

Измерения значений КЛТР в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, проводили на термомеханическом анализаторе в интервале температур от 20 до 220 °С. Температуру стеклования T_g связующего определяли методом динамического механического анализа (ДМА) по температуре максимума динамического модуля потерь E'' . Измерения вели в диапазоне температур от 20 до 240 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, частотой 1 Гц и амплитудой 10 мкм. Для повышения достоверности результатов, измерения выполняли на пяти параллельных образцах углепластиков в исходном состоянии и после каждого срока экспонирования. Методические особенности определения значений КЛТР и температуры T_g рассмотрены в работах [42–44].

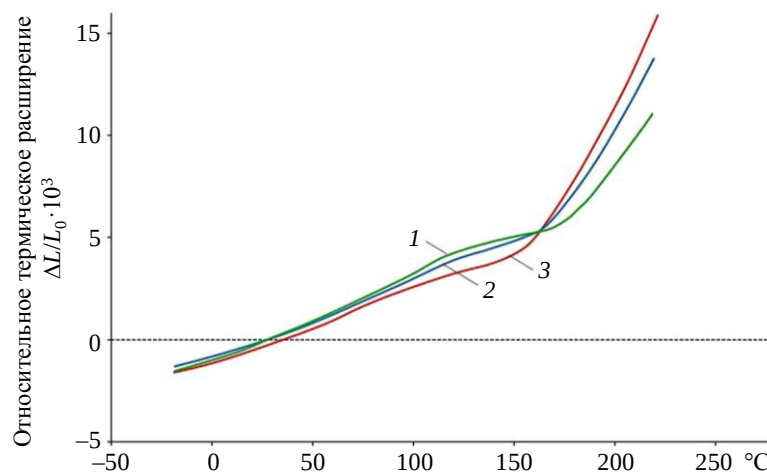
Результаты и обсуждение

Влияние астралена на значения КЛТР

для углепластика ВТкУ-2.200/ВСП-14 в исходном состоянии

На рисунке изображены температурные зависимости относительного термического расширения $\Delta L/L_0$ исходных образцов углепластика в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, где L_0 – толщина образца при комнатной температуре; L – толщина образца при произвольной температуре T в интервале температур от -20 до $+220$ °С; ΔL – изменение толщины образца при изменении T на 1 °С. Зависимости получены осреднением измерений пяти параллельных образцов углепластика без наномодификатора и с добавлением частиц астралена.

В стеклообразном состоянии связующего кривые 1–3 практически совпадают, однако добавка 3,0 % (по массе) наночастиц снижает прирост толщины образцов при увеличении температуры. Температура $T = 150 \pm 10$ °С показывает начало перехода связующего ВСП-14 из стеклообразного в высокоэластическое состояние в полном соответствии с результатами аналогичных измерений [14, 17, 21, 44]. При превышении этой температуры эффект увеличения толщины возрастает, а влияние астралена изменяется: при температуре 220 °С при содержании наномодификатора 3,0 % (по массе) величина $\Delta L/L_0$ повышается на 30 % (см. рисунок).



Температурные зависимости относительного термического расширения исходных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСП-14 при содержании астралена 0 (1), 0,5 (2) и 3,0 % (по массе) (3)

Из температурных зависимостей $\Delta L/L_0$ дифференцированием вычисляют значения КЛТР при постоянном давлении p в направлении, перпендикулярном плоскости армирования (α_3), как [44]

$$\alpha_3 = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_p. \quad (3)$$

В соответствии с существующей практикой [42–44] результаты вычислений по формуле (3) аппроксимированы линейными зависимостями $\alpha_3(T)$ для стеклообразного состояния связующего ($T < T_g$) и для области его перехода в высокоэластическое состояние ($T > T_g$). Полученные значения КЛТР всей совокупности испытанных образцов углепластиков представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Влияние условий и продолжительности испытаний на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика ВТкУ-2.200/ВСП-14 при $T < T_g$

Продолжительность испытаний, мес	КЛТР: $\alpha_3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–100 °С, при содержании астралена, % (по массе)		
	0	0,5	3,0
0	38	34,8	35,3
3	38/40	35/34	36/35
6	37/42	36/34	37/34
9	41/45	38/34	40/33
12	42/45	40/34	43/31
18	46/39	42/32	45/30
24	47/33	45/31	45/28
Имитация 12	38	35	35
Имитация 24	46	38	38

Примечание. В числителе – при натурном экспонировании, в знаменателе – при натурном экспонировании + термоциклировании.

Таблица 3

Влияние условий и продолжительности испытаний на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика ВТкУ-2.200/ВСП-14 при $T > T_g$

Продолжительность испытаний, мес	КЛТР: $\alpha_3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 170–220 °С, при содержании астралена, % (по массе)		
	0	0,5	3,0
0	140	155	182
3	120/85	170/190	170/200
6	170 /150	180/220	210/220
9	220/220	240/260	250/230
12	240/225	270/280	260/250
18	250/270	290/300	270/300
24	270/330	300/350	270/360
Имитация 12	170	210	220
Имитация 24	230	240	260

Примечание. В числителе – при натурном экспонировании, в знаменателе – при натурном экспонировании + термоциклировании.

Добавка астралена снижает значение КЛТР для исходных образцов углепластиков в стеклообразном состоянии связующего на 7–8 % (табл. 2), что соответствует результатам работ [14–18]. При размягчении связующего в интервале температур 170–220 °С астрален увеличивает значение КЛТР на 11–30 %. По-видимому, присутствие наночастиц способствует восстановлению свободного объема в структуре сетчатого связующего при возрастании температуры, как это показано в работах [45, 46].

Таким образом, наномодифицирование цианэфирного связующего уменьшает значения КЛТР углепластика в стеклообразном состоянии полимерной матрицы и увеличивает его величину при переходе в высокоэластическое состояние.

*Влияние астралена на значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14
при экспонировании в условиях умеренного климата*

По мере увеличения продолжительности экспонирования углепластика в открытых климатических условиях значения КЛТР монотонно возрастают как при $T < T_g$, так и при $T > T_g$ (табл. 2 и 3). Для объяснения этой закономерности воспользуемся данными о коэффициентах сохранения предела прочности при сжатии $k_c = \sigma_c / \sigma_{c0}$ и изгибе $k_b = \sigma_b / \sigma_{b0}$, где индекс 0 относится к показателю в исходном состоянии. Эти сведения суммированы в табл. 4, в которой также представлены значения температуры стеклования цианэфирной матрицы углепластика, измеренные в течение 24 мес экспонирования плит с различным содержанием астралена.

Как видно из данных табл. 4, в углепластике без добавки астралена показатель σ_c возрастает на 19 % за 18 мес испытаний, а к завершению 24 мес снижается на 33 %. Показатель σ_b стабилен в течение первых 9 мес экспонирования (рост на 3 %), после чего происходит его снижение на 20 %. Температура стеклования связующего этого варианта углепластика возрастает со 193 на 10 °С за первые 3 мес климатического воздействия, после чего снижается до 195 °С. Эти результаты доказывают, что в цианфирном связующем в открытых климатических условиях происходят процессы дополимеризации и деструкции связующего, причем дополимеризация активна в первые месяцы экспонирования, а деструкция хорошо выражена в период от 18 до 24 мес выдержки.

Можно сделать вывод, что указанное в табл. 2 и 3 возрастание значений КЛТР при продолжении экспонирования вызвано деструкцией, преобладающей над сшивкой при дополимеризации, которая снижает температуру стеклования, густоту пространственной сетки и позволяет достичь увеличенного свободного объема сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, как это показано в работе [47].

Добавка астралена в количестве 0,5 % (по массе) способствует еще большему возрастанию показателя σ_c (до 23 % после 3–18 мес испытаний), после чего происходит его уменьшение. При содержании астралена 3,0 % (по массе) отмечено существенное сохранение значений предела прочности при сжатии после 24 мес климатического старения (96 %). Подобная тенденция характерна для показателя σ_b . В углепластике с содержанием астралена на начальном этапе климатического воздействия температура T_g также возрастает на 10 ± 1 °С по причине дополимеризации. После 12–24 мес испытаний в результате развивающейся деструкции температура T_g закономерно уменьшается, причем добавки астралена препятствуют этому уменьшению.

Добавки астралена незначительно ослабляют эффект возрастания значений КЛТР углепластика в стеклообразном состоянии связующего, но способствуют дополнительному увеличению значений КЛТР при температуре $T > T_g$ (табл. 2 и 3).

Таким образом, наномодифицирование связующего в углепластике ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 не изменяет механизм его климатического старения, но препятствует развитию деструктивных процессов, тем самым стабилизируя прочностные показатели материала. Подобный результат наблюдался в отвержденном эпоксидном полимере на основе DGEBA и углепластика на его основе [48]. Полимер и углепластик подвергались воздействию термовлажностных циклов, имитирующих воздействие средиземноморского климата. После завершения 210 циклов отмечена дополимеризация связующего, доказанная возрастанием температуры T_g с 67 до 84 °С. Дополимеризация и повышение густоты сшивки компенсируют снижение параметров σ_t и E_t , особенно при повышенной температуре измерений 70 °С. Добавка в связующее 3,3 % (по массе) наночастиц кремнезема позволяет сохранить показатель σ_t на уровне 98 % и даже повысить значение E_t при 70 °С на 5 %.

Таблица 4

Влияние добавок астралена на коэффициенты сохранения пределов прочности и температуры стеклования углепластика ВТКУ-2.200/ВСПД-14 при климатических испытаниях

Вид испытаний	Длительность испытаний, мес	Коэффициент сохранения предела прочности при сжатии $k_c = \sigma_c/\sigma_{c0}$		Коэффициент сохранения предела прочности при изгибе $k_b = \sigma_b/\sigma_{b0}$		Температура стеклования $T_g, ^\circ\text{C}$				
		при содержании астралена, % (по массе)								
		0	0,5	3,0	0	0,5	3,0	0	0,5	3,0
В исходном состоянии	0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	193	192	198
	3	1,04	1,23	1,07	1,01	1,0	1,02	203	201	202
	6	1,09	1,17	1,09	1,03	1,07	1,09	202	203	199
	9	1,16	1,12	1,12	1,03	0,95	1,06	195	200	203
	12	1,09	1,14	1,02	0,98	1,06	1,0	195	195	204
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата	18	1,19	1,22	1,07	0,90	0,92	0,87	195	197	198
	24	0,67	0,68	0,96	0,80	0,81	0,86	195	201	196
	3	1,20	1,20	1,15	1,02	0,93	0,96	209	210	209
	6	1,21	1,21	1,16	1,09	1,03	1,12	203	203	201
	9	1,18	1,15	1,19	1,05	1,01	1,09	204	202	207
Экспонирование на открытом стенде в условиях умеренного климата в сочетании с термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета	12	1,10	1,13	1,06	1,02	0,97	0,99	198	192	196
	18	0,81	0,85	1,04	0,79	0,84	0,87	194	194	195
	24	0,62	0,70	0,82	0,62	0,71	0,82	191	197	196
	12	0,98	1,05	0,76	1,04	1,01	0,75	207	207	206
	24	0,93	1,07	0,74	0,85	0,86	0,72	201	206	201
Лабораторные имитационные испытания										

*Влияние астралена на значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14
при экспонировании в условиях умеренного климата с наложением термоциклов*

Как показывают данные табл. 4, экспонирование углепластика на открытом стенде в условиях умеренного климата в сочетании с термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета, оказывает более существенное воздействие на прочностные показатели, чем простое экспонирование. Так, в углепластике без добавки астралена показатель σ_c возрос на 20 ± 2 % за 3–9 мес испытаний, после чего уменьшился на 38 %. Подобным образом изменялся и показатель σ_b . Периодические нагревы плит углепластика при 65 °С способствовали еще большей дополимеризации связующего ВСЦ-14. Это подтверждается возрастанием температуры T_g с 193 до 209 °С после 3 мес комбинированного воздействия. После этого температура стеклования стала снижаться и оказалась на 2 °С меньше своего исходного состояния.

Причиной уменьшения температуры T_g на 18 °С, показателей σ_c и σ_b на 38 % после 24 мес испытаний является сочетание двух факторов: деструкции связующего, характерной для углепластиков при климатическом старении [39–41], и увеличения плотности микротрещин, возникающих из-за скачков внутренних напряжений при термоциклах [21].

Добавки астралена заметно повышают стойкость углепластика к данному режиму испытаний. При его содержании 3,0 % (по массе) снижение показателей σ_c и σ_b составляет не 38 %, а только 18 % (табл. 4). По-видимому, присутствие нанодобавок препятствует деструкции. Это подтверждается снижением температуры T_g не до 191, а до 196–197 °С.

Сочетание климатического воздействия и термоциклов заметно изменило зависимости КЛТР от продолжительности испытаний. В отсутствие астралена после 18 мес экспонирования значения КЛТР в стеклообразном состоянии связующего снизились до $39 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, а после 24 мес – до $33 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, т. е. на 13 % по сравнению с начальным состоянием и на 27 % – со значением, достигнутым после 9–12 мес испытаний (табл. 2). При температуре $T > T_g$ увеличение значений КЛТР оказалось еще более значительным, чем при простом экспонировании. Такое поведение КЛТР является следствием термоциклирования, при котором повышенный уровень внутренних напряжений вызывает микрорастрескивание полимерных матриц в углепластике, и соответствует результатам работ [42, 49–51].

Деструктивные процессы и микротрещины уменьшают густоту пространственной сетки связующего, облегчают упаковку макроцепей в стеклообразном состоянии и благодаря этому значения КЛТР снижаются. При температуре $T > T_g$ возрастание значений КЛТР объясняется увеличением свободного объема деструктированной матрицы. Введение астралена в состав связующего ВСЦ-14 способствует улучшению молекулярной упаковки в стеклообразном состоянии и более свободной сегментальной молекулярной подвижности при повышенных температурах. Полученные результаты демонстрируют высокую чувствительность показателя КЛТР в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, к физико-химическим и структурным превращениям в полимерной матрице при климатическом старении углепластика.

*Влияние астралена на значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14
при лабораторных имитационных испытаниях*

В углепластике без астралена после имитации 12 мес климатического старения из-за более активной дополимеризации цианэфирной матрицы достигается значение температуры $T_g = 207$ °С (табл. 4), которое уменьшается до 201 °С после имитации 24 мес экспонирования. Следовательно, как и при натурных испытаниях, при имитации

конкурируют процессы дополимеризации и деструкции. В результате начальное увеличение показателей σ_c и σ_b сменяется их уменьшением.

В результате выполненных лабораторных испытаний значения КЛТР углепластика без содержания астралена в стеклообразном состоянии достигают такого же значения, как и после 24 мес экспонирования, из-за увеличения свободного объема сетчатого полимера. Из-за менее выраженной деструкции показатель КЛТР в высокоэластическом состоянии составляет $230 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что на 30 % меньше, чем после 24 мес натуральных испытаний.

При содержании астралена 0,5 % (по массе) стойкость углепластика при ускоренных испытаниях повышается. Это подтверждается увеличением параметров σ_c и σ_b по сравнению с аналогичными параметрами для углепластика без астралена (табл. 4), достижением лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном состоянии и облегчением сегментальной подвижности при температуре $T > T_g$.

Из приведенных в табл. 2–4 результатов видно, что при имитационных испытаниях достигается более высокий уровень дополимеризации связующего ВСЦ-14, а астрален оказывает дополнительное стабилизирующее воздействие и препятствует деструкции.

Заключения

В дополнение к методам диагностики на ранних стадиях старения углепластиков, таких как методы ДМА [18, 30, 32, 36, 48, 52, 53], влагопереноса [54–56], профилометрии [40, 57–59], контроля деструктивных потерь массы [39, 40, 54], целесообразно проводить измерение и анализ значений КЛТР в широком интервале температур, что позволяет получить новую информацию о механизмах старения углепластиков, в том числе при добавлении наномодификаторов в термореактивные связующие. Анализ научно-технических литературных данных и результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. При добавлении однослойных и многослойных углеродных нанотрубок, графеновых нанопластинок и других наночастиц изменяются не только механические показатели и температура стеклования отвержденных сетчатых полимеров и термореактивных матриц углепластиков, но также и их КЛТР в широком интервале температур.

2. Термореактивные полимеры и углепластики на их основе приобретают повышенную стойкость к агрессивным термовлажностным воздействиям при добавлении наночастиц.

3. Добавки наночастиц астралена в количестве 0,5 и 3,0 % (по массе) в состав цианэфирного связующего ВСЦ-14 уменьшают значения КЛТР углепластиков в стеклообразном состоянии полимерной матрицы и увеличивают его величину при переходе в высокоэластическое состояние.

4. Результаты измерения пределов прочности при сжатии и изгибе и температуры стеклования углепластиков показывают, что при экспонировании этого материала в открытых условиях умеренного климата происходят процессы дополимеризации и деструкции связующего, причем дополимеризация проходит активнее в первые месяцы экспонирования, а деструкция хорошо выражена в период с 18 до 24 мес выдержки.

5. По мере увеличения продолжительности экспонирования углепластиков в открытых климатических условиях значения КЛТР монотонно возрастают как при $T < T_g$, так и при $T > T_g$ из-за увеличения свободного объема сетчатого полимера матрицы в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Добавки астралена незначительно ослабляют эффект возрастания значений КЛТР углепластиков в стеклообразном состоянии связующего, но способствуют дополнительному увеличению величины КЛТР при $T > T_g$.

6. Наномодифицирование связующего в углепластике ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 не изменяет механизм его климатического старения, но препятствует развитию деструктивных процессов, тем самым стабилизируя прочностные показатели материала.

7. Экспонирование плит на открытом стенде в условиях умеренного климата в сочетании с термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета, усиливает эффект старения углепластика из-за повышенного уровня внутренних напряжений и микрорастрескивания полимерной матрицы. При температуре $T > T_g$ величина КЛТР углепластика возрастает, что вызвано увеличением свободного объема деструктированной матрицы. Введение астралена в состав связующего ВСЦ-14 способствует улучшению молекулярной упаковки в стеклообразном состоянии и более свободной сегментальной молекулярной подвижности при повышенных температурах.

8. При ускоренных лабораторных испытаниях, имитирующих воздействие умеренно холодного климата, достигается более высокий уровень дополимеризации связующего ВСЦ-14, а астрален оказывает дополнительное стабилизирующее воздействие и препятствует деструкции.

9. Общей закономерностью стабилизирующего влияния нанодобавок является улучшение межмолекулярного взаимодействия и повышение стойкости к термоокислению, деструкции и возникновению внутренних напряжений. Наночастицы способствуют увеличению температуры T_g полимерных матриц и ее сохранению на высоком уровне при экспонировании углепластика в открытых климатических условиях.

10. Параметр КЛТР, измеренный в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, чувствителен к физико-химическим и структурным превращениям в полимерной матрице при климатическом старении углепластика.

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

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

Список источников

1. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 277–286.
2. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Молниестойкость современных полимерных композитов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 2. С. 36–42.
3. Liew K.M., Lei Z.X., Zhang L.W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review // *Composite Structures*. 2015. Vol. 120. P. 90–97.
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2012. № 3–4. С. 28–46.
5. Sharma H., Kumar A., Rana S., Guadagno L. An Overview on Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites: Effect of Graphene Oxide Incorporation on Composites Performance // *Polymers*. 2022. Vol. 14. Art. 1548.
6. Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // *Composites. Part B: Engineering*. 2019. Vol. 162. P. 283–288.
7. Chhetri S., Adak N.C., Samanta P. et al. Functionalized reduced graphene oxide/epoxy composites with enhanced mechanical properties and thermal stability // *Polymer Testing*. 2017. Vol. 63. P. 1–11.
8. Shivakumar H., Renukappa N.M., Shivakumar K.N., Suresha B. The Reinforcing Effect of Graphene on the Mechanical Properties of Carbon-Epoxy Composites // *Open Journal of Composite Materials*. 2020. Vol. 10. P. 27–44.

9. Большаков В.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П., Юрков Г.Ю., Ильичев А.В. Исследование свойств наномодифицированных углекомполитов до и после термо-влажностного старения // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 2 (35). С. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-61-66.
10. Raimondo M., Catauro M., Guadagno L. Strategic Role of Carbon Nanotube Functionalization on the Multifunctional Properties of Structural Epoxy Nanocomposites // *Macromolecular Symposia*. 2022. Vol. 404. Art. 2100275.
11. Liang X., Dai F. Epoxy Nanocomposites with Reduced Graphene Oxide-Constructed Three-Dimensional Networks of Single Wall Carbon Nanotube for Enhanced Thermal Management Capability with Low Filler Loading // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2020. Vol. 12. P. 3051–3058.
12. Huh S.H., Choi S.H., Ju H.M., Kim D.H. Properties of interlayer thermal expansion of 6-layered reduced graphene oxide // *Journal of the Korean Physical Society*. 2014. Vol. 64. P. 615–618.
13. Dong C. Coefficient of thermal expansion of single-wall carbon nanotube reinforced nanocomposites // *Journal of Composites Science*. 2021. Vol. 5. Art. 26.
14. Fasanella N., Sundararaghavan V. Atomistic modeling of thermomechanical properties of SWNT/Epoxy nanocomposites // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 23. Art. 065003.
15. Ackermann A.C., Fischer M., Wick A. et al. Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites with Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide via Plasma Treatment // *Journal of Composites Science*. 2022. Vol. 6. Art. 153.
16. Wang S., Tambraparni M., Qiu J. et al. Thermal expansion of graphene composites // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42. P. 5251–5255.
17. Wang S., Liang Z., Gonnet P. et al. Effect of nanotube functionalization on the coefficient of thermal expansion of nanocomposites // *Advanced Functional Materials*. 2007. Vol. 17. No. 1. P. 87–92.
18. Seong M., Kim D.S. Effects of facile amine-functionalization on the physical properties of epoxy/graphene nanoplatelets nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. Art. 42269.
19. 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.
20. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B. et al. 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.
21. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.
22. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Effects of accelerated weathering on the chemical, mechanical, thermal and morphological properties of an epoxy/multi-walled carbon nanotube composite // *Polymer Testing*. 2018. Vol. 66. P. 70–77.
23. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Evaluation of bisphenol A-based epoxy resin containing multiwalled carbon nanotubes to improve resistance to degradation // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol. 53. P. 2981–2991.
24. Chiang C.-L., Chou H.-Y., Shen M.-Y. Effect of environmental aging on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. Vol. 130. Art. 105718.
25. Aslan A., Salur E., Düzcükoğlu H. et al. The effects of harsh aging environments on the properties of neat and MWCNT reinforced epoxy resins // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 272. Art. 121929.
26. Jojibabu P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R. Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging // *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 140. P. 84–94.
27. Arribas C., Prolongo M.G., Sánchez-Cabezudo M. et al. Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 170. Art. 109003.

28. Kara M., Ak S., Uyaner M. et al. The Effect of Hydrothermal Aging on the Low-Velocity Impact Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Composite Pipes // *Applied Composite Materials*. 2021. Vol. 28. No. 5. P. 1567–1587.
29. Sánchez-Romate X.F., Terán P., Prolongo S.G. et al. Hydrothermal ageing on self-sensing bonded joints with novel carbon nanomaterial reinforced adhesive films // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 177. Art. 109170.
30. Yang T., Lu S., Song D. et al. Effect of Nanofiller on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites under Different Aging Conditions // *Materials*. 2021. Vol. 14. Art. 7810.
31. Wang J., Guan L., Ge J. Research on Aging Resistance of Three Phase Composites for Anti-collision Intelligent Control of Bridge Engineering // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2095. Art. 012041.
32. Mach P., Geczy A., Polanský R., Bušek D. Glass transition temperature of nanoparticle-enhanced and environmentally stressed conductive adhesive materials for electronics assembly // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 4895–4907.
33. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Zarrelli M. et al. Effect of filler on the creep characteristics of epoxy and epoxy-based CFRPs containing multi-walled carbon nanotubes // *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 100. P. 198–203.
34. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Martone A. et al. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of epoxy and epoxy-based carbon fibre reinforced plastic filled with multiwall carbon nanotubes // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016. Vol. 90. P. 522–527.
35. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Papanicolaou G. et al. Hydrothermal aging of an epoxy resin filled with carbon nanofillers // *Polymers*. 2020. Vol. 12. Art. 1153.
36. Kondrashov S.V., Merkulova Yu. I., Marakhovskii P.S. et al. Degradation of physicomachanical properties of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes upon heat and humidity aging // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90. No. 5. P. 788–796.
37. 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.
38. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю. и др. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // *Материаловедение*. 2017. № 2. С. 3–9.
39. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
40. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ*. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
41. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // *Труды ВИАМ*. 2018. № 5 (65). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
42. 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.
43. Startsev V.O., Molokov M.V., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. Dynamic mechanical and thermomechanical analysis of reversible plasticization of epoxy-diane resin-diaminodiphenylsulfon system by moisture // *Polymer Science. Series A*. 2017. Vol. 59. No. 5. P. 640–648.
44. Startsev O.V., Vapirova 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.
45. 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.
46. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites // *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986. P. 125–171.

47. 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.
48. Di Ludovico M., Piscitelli F., Prota A. et al. Improved mechanical properties of CFRP laminates at elevated temperatures and freeze-thaw cycling // *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 31. P. 273–283.
49. 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.
50. Herakovitch C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading // *Engineering Fracture Mechanics*. 1986. Vol. 25. No. 5. P. 779–791.
51. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle // *ICCM International Conferences on Composite Materials*. 2017. Vol. 2017. Art. 138793.
52. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler // *Mechanics of Composite Materials*. 1984. Vol. 20. No. 3. P. 271–274.
53. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // *Mechanics of Composite Materials*. 1985. Vol. 20. No. 4. P. 406–409.
54. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. Vol. 461. No. 2. P. 80–83.
55. Сальников В.Г., Старцев О.В., Лебедев М.П. и др. Влияние суточных и сезонных изменений относительной влажности и температуры на влагонасыщение углепластика в открытых климатических условиях // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. № 5. С. 2–10.
56. Старцев В.О., Нечаев А.А. Влагоперенос в цианэфирном углепластике при ускоренных и натурных климатических испытаниях // *Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов: материалы XIV Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат»*. М., 2022. С. 214–226.
57. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Медведев И.М., Фролов А.С. Коррозия и старение поверхности конструкционных материалов по данным 3D-микроскопии // *Труды ВИАМ*. 2014. № 12. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 0.18577/2307-6046-2014-0-12-12-12.
58. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // *Труды ВИАМ*. 2020. № 8 (90). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.12.2022). DOI: 0.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
59. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 3. С. 16–19.

References

1. Gunyaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunyaeva A.G. Constructional carbon the plastics modified by nanoparticles. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 277–286.
2. Gunyaev G.M., Chursova L.V., Raskutin A.E., Gunyaeva A.G. Lightning firmness of modern polymeric composites. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 2, pp. 20–22.
3. Liew K.M., Lei Z.X., Zhang L.W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review. *Composite Structures*, 2015, vol. 120, pp. 90–97.
4. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2012, no. 3–4, pp. 28–46.
5. Sharma H., Kumar A., Rana S., Guadagno L. An Overview on Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites: Effect of Graphene Oxide Incorporation on Composites Performance. *Polymers*, 2022, vol. 14, art. 1548.
6. Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Composites. Part B: Engineering*, 2019, vol. 162, pp. 283–288.

7. Chhetri S., Adak N.C., Samanta P. et al. Functionalized reduced graphene oxide/epoxy composites with enhanced mechanical properties and thermal stability. *Polymer Testing*, 2017, vol. 63, pp. 1–11.
8. Shivakumar H., Renukappa N.M., Shivakumar K.N., Suresha B. The Reinforcing Effect of Graphene on the Mechanical Properties of Carbon-Epoxy Composites. *Open Journal of Composite Materials*, 2020, vol. 10, pp. 27–44.
9. Bolshakov V.A., Kondrashov S.V., Merkulova Y.I., Dyachkova T.P., Yurkov G.Y., Ilyichyov F.V. Research of nanomodified carbon composites before and after hydrothermal aging. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 61–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-61-66.
10. Raimondo M., Catauro M., Guadagno L. Strategic Role of Carbon Nanotube Functionalization on the Multifunctional Properties of Structural Epoxy Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 2022, vol. 404, art. 2100275.
11. Liang X., Dai F. Epoxy Nanocomposites with Reduced Graphene Oxide-Constructed Three-Dimensional Networks of Single Wall Carbon Nanotube for Enhanced Thermal Management Capability with Low Filler Loading. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 3051–3058.
12. Huh S.H., Choi S.H., Ju H.M., Kim D.H. Properties of interlayer thermal expansion of 6-layered reduced graphene oxide. *Journal of the Korean Physical Society*, 2014, vol. 64, pp. 615–618.
13. Dong C. Coefficient of thermal expansion of single-wall carbon nanotube reinforced nanocomposites. *Journal of Composites Science*, 2021, vol. 5, art. 26.
14. Fasanella N., Sundararaghavan V. Atomistic modeling of thermomechanical properties of SWNT/Epoxy nanocomposites. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 23, art. 065003.
15. Ackermann A.C., Fischer M., Wick A. et al. Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites with Amine-Functionalized Reduced Graphene Oxide via Plasma Treatment. *Journal of Composites Science*, 2022, vol. 6, art. 153.
16. Wang S., Tambraparni M., Qiu J. et al. Thermal expansion of graphene composites. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, pp. 5251–5255.
17. Wang S., Liang Z., Gonnet P. et al. Effect of nanotube functionalization on the coefficient of thermal expansion of nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2007, vol. 17, no. 1, pp. 87–92.
18. Seong M., Kim D.S. Effects of facile amine-functionalization on the physical properties of epoxy/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, art. 42269.
19. 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.
20. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B. et al. 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.
21. Startsev V.O., Nikolaev E.V., Vardanyan A.M., Nechaev A.A. The influence of climatic factors on residual stresses in nanomodified cyanate ester-based CFRP. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.
22. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Effects of accelerated weathering on the chemical, mechanical, thermal and morphological properties of an epoxy/multi-walled carbon nanotube composite. *Polymer Testing*, 2018, vol. 66, pp. 70–77.
23. Awad S.A., Fellows C.M., Mahini S.S. Evaluation of bisphenol A-based epoxy resin containing multiwalled carbon nanotubes to improve resistance to degradation. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53, pp. 2981–2991.
24. Chiang C.-L., Chou H.-Y., Shen M.-Y. Effect of environmental aging on mechanical properties of graphene nanoplatelet/nanocarbon aerogel hybrid-reinforced epoxy/carbon fiber composite laminates. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, vol. 130, art. 105718.
25. Aslan A., Salur E., Düzcükoğlu H. et al. The effects of harsh aging environments on the properties of neat and MWCNT reinforced epoxy resins. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 272, art. 121929.
26. Jojibabu P., Ram G.D.J., Deshpande A.P., Bakshi S.R. Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 140, pp. 84–94.

27. Arribas C., Prolongo M.G., Sánchez-Cabezudo M. et al. Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, vol. 170, art. 109003.
28. Kara M., Ak S., Uyaner M. et al. The Effect of Hydrothermal Aging on the Low-Velocity Impact Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Carbon Fiber/Epoxy Composite Pipes. *Applied Composite Materials*, 2021, vol. 28, no. 5, pp. 1567–1587.
29. Sánchez-Romate X.F., Terán P., Prolongo S.G. et al. Hydrothermal ageing on self-sensing bonded joints with novel carbon nanomaterial reinforced adhesive films. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, vol. 177, art. 109170.
30. Yang T., Lu S., Song D. et al. Effect of Nanofiller on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites under Different Aging Conditions. *Materials*, 2021, vol. 14, art. 7810.
31. Wang J., Guan L., Ge J. Research on Aging Resistance of Three Phase Composites for Anti-collision Intelligent Control of Bridge Engineering. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2095, art. 012041.
32. Mach P., Geczy A., Polanský R., Bušek D. Glass transition temperature of nanoparticle-enhanced and environmentally stressed conductive adhesive materials for electronics assembly. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, pp. 4895–4907.
33. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Zarrelli M. et al. Effect of filler on the creep characteristics of epoxy and epoxy-based CFRPs containing multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 100, pp. 198–203.
34. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Martone A. et al. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of epoxy and epoxy-based carbon fibre reinforced plastic filled with multiwall carbon nanotubes. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 90, pp. 522–527.
35. Glaskova-Kuzmina T., Aniskevich A., Papanicolaou G. et al. Hydrothermal aging of an epoxy resin filled with carbon nanofillers. *Polymers*, 2020, vol. 12, art. 1153.
36. Kondrashov S.V., Merkulova Yu I., Marakhovskii P. S. et al. Degradation of physicomechanical properties of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes upon heat and humidity aging. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 5, pp. 788–796.
37. 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.
38. Perov N.S., Startsev V.O., Chutskova E.Yu. et al. Properties of carbon plastic based on polycyanurate binder after exposure to various natural and artificial environments. *Materialovedenie*, 2017, no. 2, pp. 3–9.
39. Slavin A.V., Startsev O.V. Properties of aircraft glass- and carbonfibers reinforced plastics at the early stage of natural weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
40. 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: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
41. Startsev V.O., Plotnikov V.I., Antipov Yu.V. Reversible influence of moisture on the mechanical properties of PCM after weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 5 (65), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-110-118.
42. Startsev O.V., Kurs I.S., Deev I.S., Nikishin E.F. Thermal expansion of KMU-4L carbon fiber after 12 years of exposure in outer space. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 4 (76), pp. 77–85.
43. Startsev V.O., Molokov M.V., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. Dynamic mechanical and thermomechanical analysis of reversible plasticization of epoxy-diane resin-diaminodiphenylsulfon system by moisture. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, no. 5, pp. 640–648.
44. 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.
45. 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.
46. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites. *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986, pp. 125–171.

47. 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.
48. Di Ludovico M., Piscitelli F., Prota A. et al. Improved mechanical properties of CFRP laminates at elevated temperatures and freeze-thaw cycling. *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 31, pp. 273–283.
49. 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.
50. 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, pp. 779–791.
51. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2017, vol. 2017, art. 138793.
52. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler. *Mechanics of Composite Materials*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 271–274.
53. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate. *Mechanics of Composite Materials*, 1985, vol. 20, no. 4, pp. 406–409.
54. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface. *Doklady Physical Chemistry*, 2015, vol. 461, no. 2, pp. 80–83.
55. Salnikov V.G., Startsev O.V., Lebedev M.P. et al. Influence of daily and seasonal changes in relative humidity and temperature on moisture saturation of carbon fiber in open climatic conditions. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 5, pp. 2–10.
56. Startsev V.O., Nechaev A.A. Moisture transfer in cyanoether carbon plastic during accelerated and full-scale climatic tests. *Physical and mechanical tests, strength and reliability of modern structural and functional materials: materials of XIV All-Russia. conf. for testing and research of the properties of materials "TestMat"*. Moscow, 2022, pp. 214–226.
57. Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S., Medvedev I.M., Frolov A.S. Corrosion and aging of structural materials surface studied by 3D microscopy. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-12-12.
58. Startsev V.O., Valevin E.O., Gulyaev A.I. The influence of polymer composite materials' surface weathering on its mechanical properties. *Trudy VIAM*, 2020, no. 8 (90), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-64-76.
59. Startsev O.V., Medvedev I.M., Kurs M.G. Hardness as the indicator of corrosion of aluminum alloys in sea conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 3, pp. 16–19.

Информация об авторах

Валерий Олегович Старцев, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Арутюн Мигранович Варданян, 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 29.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 09.01.2023.
 The article was submitted 29.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 09.01.2023.