



**Климатическое старение композиционных
материалов авиационного назначения.
II. Релаксация исходной структурной
неравновесности и градиент свойств по толщине**

Е.Н. Каблов

О.В. Старцев

А.С. Кротов

В.Н. Кириллов

Июнь 2010

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале *«Деформация и разрушение материалов»*, № 12, 2010 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине*

Е.Н. Каблов¹, О.В. Старцев², А. С. Кротов², В.Н. Кириллов¹

¹ ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», г. Москва

² Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Рассмотрено климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. Показано, что на изменение их механических свойств влияет исходная структурная неравновесность связующего и армирующих волокон. Характерной особенностью является формирование градиента свойств по толщине образцов при экспонировании в натуральных климатических условиях.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, климатическое старение, прочность, динамический модуль сдвига, коэффициент диффузии, структурная неравновесность, градиент свойств.

Введение

Многочисленные исследования показали, что причинами обратимых и необратимых изменений механических свойств стекло-, угле-, органопластиков являются: пластификация связующего атмосферной влагой; дилатация (набухание) при влагонасыщении; деструкция связующего под действием солнечной УФ-радиации и кислорода воздуха; гидролиз связующего под действием влаги; доотверждение связующего, активируемое температурой и пластифицирующим воздействием влаги; разориентация органических волокон под действием УФ-радиации, термовлажностного циклирования и механических нагрузок; структурная релаксация и усадка волокон армирующего наполнителя; структурная релаксация связующего; образование пор, микротрещин и других микродефектов в объеме

* Часть I статьи см. в № 11 журнала за 2010 г.

связующего и на границе полимер–наполнитель; образование поверхностных трещин, расслоений и крупных дефектов [1–11]. В предыдущей части обзора рассмотрены основные структурные и физико-химические превращения, происходящие в полимерных композиционных материалах (ПКМ) авиационного назначения при длительном экспонировании в натуральных климатических условиях [12]. В настоящей части статьи обсуждается влияние исходной структурной неравномерности на свойства ПКМ и распределение этих свойств по толщине образца при климатическом старении.

Влияние исходной структурной неравномерности

Общий характер эффектов структурной неравномерности при старении ПКМ иллюстрируют результаты работ [13–19], связанных с исследованием стеклопластика (СП) марки КМКС-1.80.Т10 на основе клеевых препрегов. Ставилась задача количественной оценки физико-химических превращений, которые протекают при длительном термовлажностном старении. Для этого СП был длительно испытан при температуре $60\pm 1^\circ\text{C}$ и относительной влажности $98\pm 2\%$ (такой режим имитирует условия жаркого влажного тропического климата). Для исследований было подготовлено 17 плит СП, полученных прессованием при давлении 0,5 МПа, температуре из интервала $120\text{--}170^\circ\text{C}$ и длительности выдержки в прессе 0,5–6 ч. Испытания проводили в режиме увлажнения–сушка. Образцы выдерживали во влажной атмосфере до максимального относительного влагонасыщения w , а затем сушили на воздухе при температуре $60\pm 1^\circ\text{C}$ до стабилизации массы. Продолжительность цикла увлажнения–сушка составляла около 1 года. Для получения надежных результатов выполнено 5,5 цикла общей продолжительностью 2000 сут.

Иллюстрацией состояния СП за весь период испытаний являются графики на рис. 1. На этих рисунках показано, как изменяется масса, толщина и модуль сдвига образцов, вырезанных из плиты с режимом прессования 6 ч при 120°C . Аналогичные зависимости были получены для различных режимов отверждения. Из приведенных данных следует, что

контролируемые показатели свойств СП изменяются в наибольшей степени в течение первого цикла увлажнения–сушка, оставаясь достаточно стабильными на последующих циклах. Это связано с тем, что за время первого цикла влажностного термоциклирования гидролизуются остатки неотвержденных компонентов связующего, а при последующем высушивании из образцов десорбируются низкомолекулярные продукты реакций. Эти потери массы не ухудшают свойств СП, что подтверждается стабильностью характеристик переноса влаги в течение 2000 сут непрерывных испытаний (см. рис. 1, а).

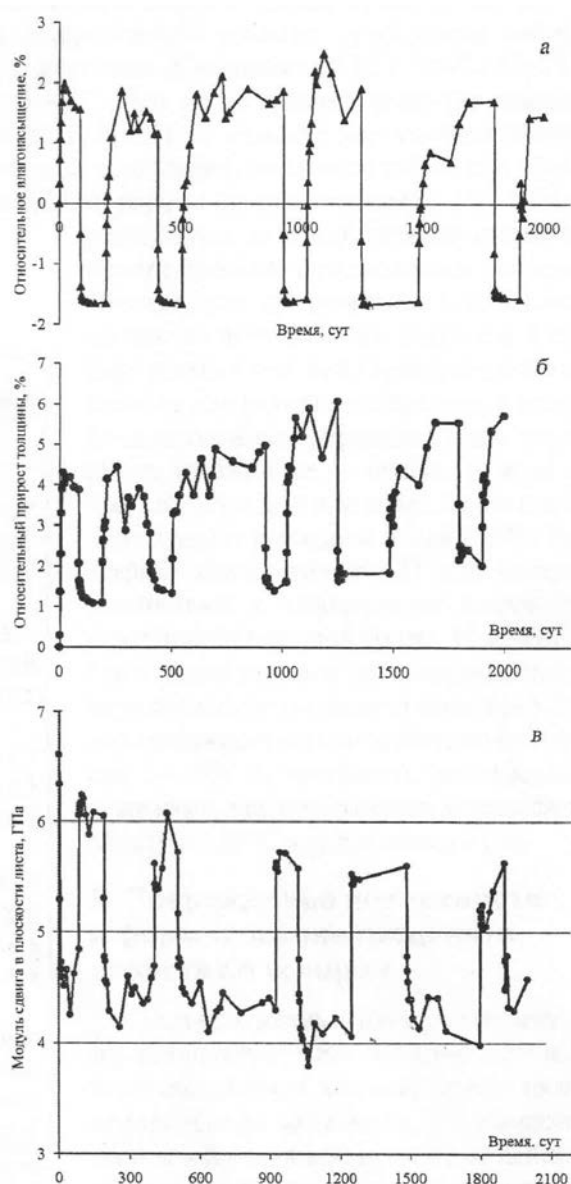


Рисунок 1. Изменение свойств стеклопластика КМКС-1.80.Т10 при влажностном термоциклировании

Следует также отметить, что изменение режимов прессования СП привело к различиям в 30–40% характеристик влагопереноса в исходном состоянии: при увеличении температуры прессования коэффициент диффузии D на первом цикле уменьшился, а относительное предельное влагонасыщение возросло. Однако после длительного воздействия влажной атмосферы эти показатели приобрели практически одинаковые значения (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние температуры прессования на характеристики диффузии и сорбции стеклопластика при влажностном термоциклировании [17]

Температура, °С	Показатели	Цикл				
		1	2	3	4	5
120	$D \times 10^9, \text{см}^2/\text{с}$	11,4	11,7	14,6	17,1	17,4
	$w_\infty, \%$	3,4	3,0	3,7	3,9	3,9
130	$D \times 10^9, \text{см}^2/\text{с}$	10,4	11,8	14,0	16,1	16,8
	$w_\infty, \%$	3,4	3,2	3,5	3,8	3,7
140	$D \times 10^9, \text{см}^2/\text{с}$	9,7	11,0	13,7	16,1	17,2
	$w_\infty, \%$	3,6	3,4	4,1	4,4	4,4
150	$D \times 10^9, \text{см}^2/\text{с}$	8,8	9,5	13,2	15,2	16,2
	$w_\infty, \%$	4,1	3,6	4,6	4,5	4,6
170	$D \times 10^9, \text{см}^2/\text{с}$	8,4	12,5	16,9	17,7	18,1
	$w_\infty, \%$	5,4	4,6	4,7	4,5	4,7

При изготовлении СП в результате сильных адгезионных связей на границе раздела волокно–связующее возникают внутренние напряжения. Они релаксируют на стадии влагонасыщения в течение первого цикла, что доказывается двумя признаками. Во-первых, толщина увлажненных, а затем повторно высушенных до неизменной массы образцов необратимо возрастает на 1,5–2,0% (см. рис. 1, б). Во-вторых, термическая усадка в направлении основы стеклоткани исходных образцов переходит в обычное термическое расширение после увлажнения и повторного высушивания СП. Таким образом, влага пластифицирует связующее и переводит СП в более равновесное структурное состояние.

Если принять во внимание, что исходная неравновесность исчезает за время первого цикла увлажнения–сушка, то на последующих циклах степень необратимых изменений в связующем должна стать несущественной. Можно

ожидать уменьшения модуля сдвига G после завершения первого цикла и дальнейшей его стабильности на последующих циклах. Именно такое поведение модуля сдвига и обнаружено для всех испытанных образцов (рис. 1, в, табл. 2).

Таблица 2.

Модуль сдвига в плоскости листа стеклопластика
в исходном состоянии и после термовлажностного
циклирования, ГПа [20]

Условия прессования (температура, продолжительность)	Исходное состояние	После проведения циклов					ΔG_{05} , %	ΔG_{15} , %
		1	2	3	4	5		
Температура 120°C:								
1 ч	7,03	5,75	5,45	4,94	4,79	5,02	28,6	12,7
3 ч	6,41	5,39	5,44	5,14	4,74	4,65	27,5	13,7
6 ч	7,49	6,04	5,73	5,72	5,48	5,37	28,3	7,3
Температура 130°C:								
1 ч	6,71	5,85	6,22	6,01	5,50	5,55	17,3	5,1
3 ч	6,93	5,51	5,52	5,16	5,11	4,75	31,5	13,8
6 ч	6,86	5,74	5,52	5,45	5,03	5,04	26,5	12,2
Температура 140°C:								
1 ч	7,07	5,89	5,97	5,21	4,79	5,20	24,3	11,7
3 ч	7,37	6,11	5,65	5,52	5,03	5,21	29,3	14,7
6 ч	7,13	6,31	5,79	5,45	5,03	5,03	29,5	20,3
Температура 150°C:								
0,5 ч	7,37	6,24	5,98	5,63	5,41	5,15	30,1	17,5
1 ч	7,28	6,30	5,62	5,51	5,54	4,99	31,5	20,8
1,5 ч	7,95	7,15	7,11	6,44	6,47	6,11	23,1	14,5
3 ч	7,77	6,50	5,67	5,45	5,02	4,82	38,0	25,8
Температура 170°C:								
0,5 ч	6,49	5,61	5,16	5,00	4,74	4,68	27,9	16,6
1 ч	6,80	5,82	4,67	5,07	4,50	4,60	32,4	20,0
1,5 ч	7,07	4,75	4,47	4,49	4,28	4,21	40,5	10,5
2,5 ч	6,61	4,74	4,61	4,50	4,31	4,40	33,4	6,3

Примечание: ΔG_{05} , ΔG_{15} – изменение модуля сдвига по отношению к исходному состоянию и к состоянию после первого цикла.

После 5 циклов увлажнение–сушка для всей серии СП среднее уменьшение G составляет 29% по сравнению с исходным состоянием. В традиционной экспертизе обычно сравнивают показатели свойств ПКМ в исходном состоянии и после запланированного времени пребывания материала в агрессивных условиях (ГОСТ 9.707–81, ГОСТ 9.708–83). При таком подходе было бы признано, что данный СП не обладает достаточной

гидролитической стабильностью и не пригоден для продолжительной работы во влажной среде. Но, согласно результатам, за время первого цикла композит переходит в равновесное состояние. Поэтому, как предложено в [17, 20], показатели свойств СП при старении следует сравнивать с соответствующими показателями не для исходных образцов, а для стабилизированных образцов после первого цикла увлажнения–сушка. В этом случае, согласно данным табл. 2, уменьшение G составляет в среднем только 14%. Такой эффект характеризует СП как материал, устойчивый к длительному воздействию агрессивной влажной среды. И можно выбрать такие режимы прессования, при которых уменьшение модуля сдвига за 5,5 года термовлажностного воздействия не превысит 5–15%. В частности, оптимальными режимами для прессования являются температура 130°C и длительность 1 ч.

Повреждение поверхности и формирование градиента свойств по толщине

Специфика климатического старения материалов состоит в том, что агрессивные факторы воздействия внешней среды (осадки, относительная влажность, УФ-компонента солнечной радиации, нагрев под действием солнечного облучения, ветер) оказывают отрицательное воздействие главным образом на внешнюю поверхность материала. В результате при длительном экспонировании в открытых климатических условиях возникает устойчивый градиент показателей свойств по толщине образцов ПКМ [6, 8].

Различия в микроструктуре внешней и обратной поверхностей обнаруживаются не только микроскопическими методами, но даже и простым наблюдением [4–7, 21–25]. Если при этом исследовать механические, тепловые и другие свойства образцов, вырезанных из поверхностных и внутренних слоев экспонированных пластин, то можно получить количественные характеристики градиента свойств по толщине.

На рис. 2 приведены результаты исследования области размягчения связующего 5-211Б углепластика КМУ-3л после пятилетнего экспонирования на открытом атмосферном стенде Батумского филиала ВИАМ. Использован

спектрометрический метод обработки данных динамического механического анализа [13–16, 26, 27], согласно которому строятся релаксационные минимумы температурной производной динамического модуля сдвига в области перехода связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние. По данным микроскопических исследований [3, 23, 24], в поверхностном слое углепластиков при длительном климатическом старении происходит растрескивание и оголение волокон. При этом температура стеклования внешней, обращенной к Солнцу, поверхности выше на 20°C, чем внутреннего слоя (см. рис. 2). То есть более интенсивное тепловлажностное воздействие на внешнюю поверхность приводит к большему доотверждению, что подтверждает возрастание температуры стеклования.

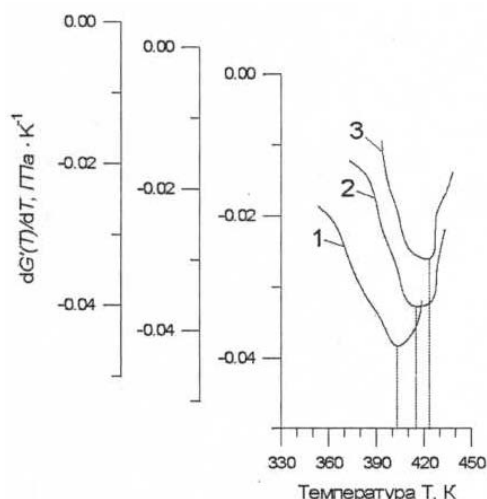


Рисунок 2. Минимумы температурных производных динамического модуля сдвига различных слоев углепластика КМУ-3л после 5 лет экспозиции в условиях теплого влажного климата [3]: 1 – внутренний слой; 2, 3 – внешняя, обращенная к Солнцу, и обратная поверхность соответственно

Существенные различия в температуре стеклования, значениях динамического модуля сдвига и коэффициента линейного термического расширения для различных слоев обнаружено и для СП (табл. 3) [28]. Уменьшение G' , обусловленное деструкцией связующего, подтвердили результаты визуального осмотра: с облучаемой стороны произошло разрушение и выветривание связующего, оголение наполнителя. Дилатометрические измерения подтвердили обнаруженную в [13, 26, 27, 29] закономерность: при переходе связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние

коэффициент линейного термического расширения α композита уменьшается. Это происходит в тех случаях, когда в связующем существуют внутренние напряжения. Их присутствие в ПКМ способствует снижению прочности на границе раздела волокно–связующее при климатическом старении.

Таблица 3.

Градиент свойств стеклопластика ВПС-7 по толщине после 10 лет старения в теплом влажном климате [31]

Поверхность	T_g , К	G' , ГПа		$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	
		$T=293$ К	$T=423$ К	$T < T_g$	$T > T_g$
Внешняя поверхность	342	3,0	0,25	14,0	2,5
Внутренний слой	333	5,0	0,28	11,8	4,9
Обратная поверхность	337	6,1	0,33	13,2	2,8

Примечания: 1. Внешняя поверхность – поверхность, подверженная УФ-облучению. 2. T_g – температура стеклования связующего, G' – динамический модуль сдвига, α – коэффициент линейного термического расширения.

Эффективная методика, позволяющая выявлять различия в механических свойствах слоев ПКМ после климатического старения, предложена в [3, 4, 28]. Применяя специальный зажим, исключая изгиб при растяжении, и делая прорези с противоположных сторон образца, можно с хорошей точностью локализовать разрушение и измерять предел прочности при межслойном сдвиге τ_z на различной глубине от поверхности. Например, для образцов стеклопластика ВПС-7 на основе связующего ЭДТ-10 толщиной 8 мм в исходном состоянии $\tau_z=34$ МПа на любой глубине от поверхности (рис. 3, горизонтальная линия 1). После 10 лет климатического старения в поверхностных слоях, освещаемых и неосвещаемых Солнцем, межслойная сдвиговая прочность снижается до 24 МПа, но остается практически неизменной на глубине 3–5 мм. Аналогичные результаты получены и для климатически состаренных органопластиков [11]. Так, в центральном слое плит органопластика Органит 7Т толщиной 5 мм $\tau_z=18 \pm 2$ МПа, что совпадает с исходной межслойной прочностью. После пятилетней экспозиции в поверхностных слоях τ_z уменьшается до 12 МПа при выдержке под навесом и до 8 МПа – на открытом атмосферном стенде.

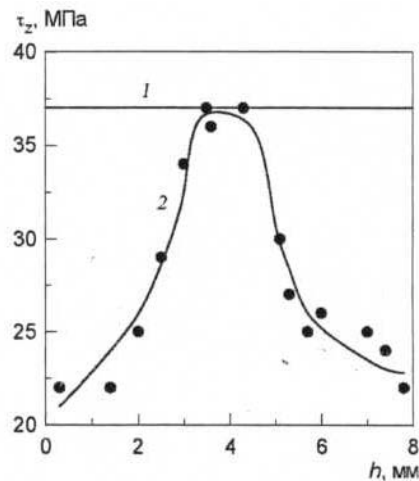


Рисунок 3. Градиент прочности при межслоевом сдвиге по толщине образца стеклопластика ВПС-7 в исходном состоянии (1) и после 10 лет старения (2) [3, 28]

Методические особенности исследования градиента свойств по толщине рассмотрены в [30] для ПКМ, экспонированных в условиях открытого космоса на околоземной орбите. Изучали свойства углепластиков КМУ-3л, КМУ-4л и КМУ-1П, применяемых в качестве обшивок панелей микрометеорной защиты космических станций, после экспонирования 1501 сут на околоземной орбите. Термоциклы, воздействие УФ-излучения и поток атомарного кислорода формировали условия неодинакового воздействия на поверхностные и глубинные слои композита. Было оценено изменение в объеме ПКМ микротвердости эпоксидного связующего. Образцы слоистых ПКМ как экспонированных, так и в исходном состоянии были препарированы на отдельные слои волокно–связующее, после чего их поверхность полировали на войлочном круге. Микротвердость H каждого слоя определяли по результатам 10–20 параллельных измерений при нагрузке 0,5 Н и длительности нагружения порядка 30 с. В результате установлено, что микротвердость слоев углепластика КМУ-4л (край, середина) различается на 10–20% (табл. 4).

Таблица 4.

Градиент микротвердости H связующего углепластика КМУ-4л по толщине в исходном состоянии и после 1024 сут экспонирования [30]

Параметр	Исходное состояние			После экспонирования		
	наружная поверхность	середина	обратная поверхность	наружная поверхность	середина	обратная поверхность
H	31,6	29,8	31,1	26,5	35,3	30,4
σ_H	0,9	1,4	0,8	0,6	1,5	0,8
$\varepsilon_H, \%$	2,8	4,7	2,6	2,3	4,2	2,6

Примечание: σ_H – дисперсия; ε_H – относительная погрешность.

При послойном сканировании углепластика КМУ-1П оказалось, что внешние слои в большей мере подвержены процессам микроэрозийного разрушения и деструкции, в то время как во внутренних слоях преобладает процесс доотверждения (рис. 4). В [30] показано, что превращения в ПКМ на околоземной орбите определяются совокупным и конкурирующим воздействием эрозионного травления и термоциклирования. Это приводит к неодинаковому доотверждению связующего в объеме и формированию градиента механических показателей по толщине композитов, достигающего 20–30%. Эти различия обусловлены температурами, воздействующими на облучаемую и тыльную поверхности пластины, составляющими 363–400 К и 190 К соответственно.

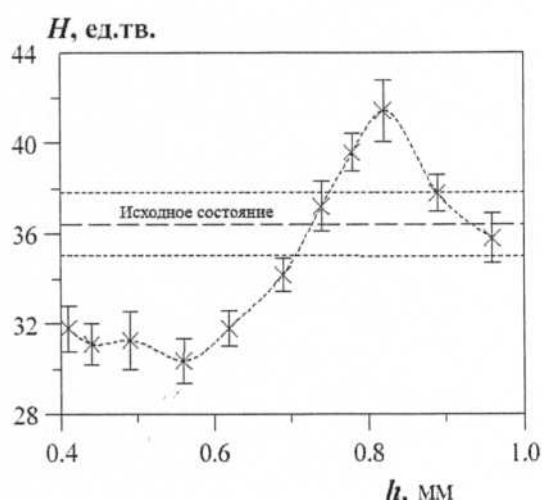


Рисунок 4. Градиент микротвердости по толщине образца углепластика КМУ-1П [30]

Рис. 5 иллюстрирует градиент микротвердости в углепластике КМУ-3л, обусловленный резким различием температур на внешней и внутренней обшивках элемента конструкции микрометеорной защиты (обшивки из композита с сотовым наполнителем). После экспонирования на околоземной орбите микротвердость связующих ПКМ вследствие нагрева облучаемой Солнцем поверхности возрастает из-за доотверждения. Эффект увеличения микротвердости определяется величиной температуры при термоциклировании. Для незранированной поверхности отмечается уменьшение микротвердости лишь в тонком поверхностном слое.

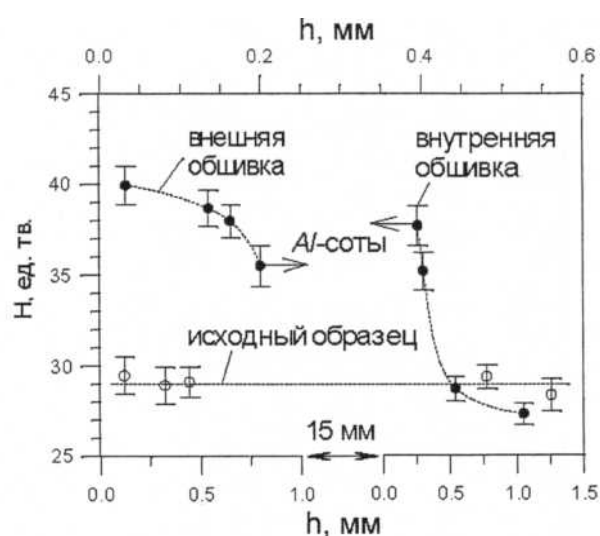


Рисунок 5. Микротвердость углепластика КМУ-3л в исходном состоянии и после экспонирования в качестве обшивок панелей микрометеорной защиты космических станций

Таким образом, причины возникновения различия свойств по толщине образцов материала, длительно экспонированного в климатических условиях, вполне понятны. Так как в процессе экспозиции концентрация влаги по толщине материала не постоянна [31–35], то ее каталитическое воздействие на процессы доотверждения, гидролиза, структурной релаксации преобладает в поверхностном слое. В результате в поверхностных слоях процессы старения протекают активнее, а механические свойства слоев с увеличением длительности экспозиции изменяются неодинаково. Следовательно, для объективной и полной информации о степени поврежденности композита при

климатическом старении наряду с оценкой механических свойств необходимо определять их градиент по толщине образцов.

Выводы

На начальной стадии климатического старения полимерных композиционных материалов (ПКМ) прочность, модуль упругости, коэффициент линейного термического расширения, температура стеклования и другие показатели изменяются не из-за физико-химических превращений, а вследствие релаксации исходной структурной неравновесности, зависящей от режимов прессования композитов.

При длительном воздействии климатических условий возникает устойчивый градиент свойств по толщине ПКМ.

Приведенные примеры доказывают существенные различия механической прочности, термического расширения, микротвердости и других показателей в поверхностных и глубинных слоях материалов.

Для повышения точности прогнозирования долговечности ПКМ необходимо учитывать градиент свойств по толщине.

Список литературы:

1. Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках / Под ред. Б.В. Перова, В.А. Засыпкина. М.: ВИАМ, 1983. 166 с.
2. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. Климатическое старение ПКМ / Под ред. Б.В. Перова, О.В. Старцева. М.: ВИАМ, 1990. 100 с.
3. Старцев О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате: Дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 1990. 80 с.
4. Старцев О.В., Мелетов В.П., Перов Б.В., Машинская Г.П. Исследование механизма старения органотекстолита в субтропическом климате // Механика композитных материалов (Рига). 1986. №3. С. 46–467.
5. Старцева Л.Т. Климатическое старение органопластиков // Механика композитных материалов (Рига). 1993. №6. С. 840–848.
6. Startsev O., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic Ageing of Organic Fiber Reinforced Plastics: Water Effect // J. Polymer. Mater. 1997. V. 37. P. 161–171.

7. Startsev O.V. Peculiarities of Ageing of Aircraft Materials in a Warm Damp Climate / Polymer Yearbook / Ed. R. A. Pethrick. V. 11. Glasgow, UK: Harwood Academic Publishers, 1993. P. 91–109.
8. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жиликов В.П., Жирнов А.Д. Изучение климатической стойкости авиационных материалов / Пути объединения потенциала науки в интересах решения актуальных фундаментальных и прикладных проблем стратегии развития субъектов Российской Федерации: Сб. мат. выездного заседания Президиума СО РАН. Якутск, 2003. С. 191–196.
9. Каблов Е.Н., Деев И.С., Ефимов В.А. и др. Влияние атмосферных факторов и механических напряжений на микроструктурные особенности разрушения полимерных композиционных материалов / Гидросалон-2008: Сб. докл. 7-й науч. конф. (Москва, 2008). Ч. 1. С. 279–286.
10. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Вапиров Ю.М. Исследование климатической стойкости полимерных композиционных материалов / Гидросалон-2008: Сб. докл. 7-й науч. конф. (Москва, 2008). 4.1. С. 314–320.
11. Вапиров Ю.М., Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Особенности влияния внешних факторов на свойства ПКМ при ускоренных и натуральных климатических испытаниях / Гидросалон-2008: Сб. докл. 7-й науч. конф. (Москва, 2008). Ч. 1. С. 327–335.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение авиационных полимерных композиционных материалов. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–26.
13. Старцев О.В., Кузнецов А.А., Кротов А.С. и др. Моделирование влагопереноса в слоистых пластиках и стеклопластиках // Физическая мезомеханика. 2002. Т. 5. №2. С. 109–114.
14. Старцев О.В., Филистович Д.В., Кузнецов А.А. и др. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде // Перспективные материалы. 2004. № 1. С. 20–26.
15. Кузнецов А.А. Диагностика состояния металлополимерных композиционных материалов во влажной среде // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Барнаул, 2003. 132 с.
16. Кротов А.С. Диагностика процессов сорбции и диффузии влаги в полимерных композиционных материалах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Барнаул, 2002. 117 с.
17. Старцев О.В., Прокопенко К.О., Литвинов А.А. и др. Исследование термовлажностного старения авиационного стеклопластика// Клеи, герметики, технологии. 2009. №8. С. 18–22.

18. Комаров А.С., Лойко И.А., Старцев О.В. и др. Исследование влагостойкости стеклопластика авиационного назначения методом динамического механического анализа // Вестник Томского государственного университета. Проблемы теплофизики и материаловедения. Бюллетень оперативной научной информации. 2004. №24. С. 75–79.
19. Филистович Д.В., Старцев О.В., Кузнецов А.А. и др. Влияние влаги на анизотропию динамического модуля сдвига стеклопластиков // ДАН. 2003. Т. 390, №5. С. 489–492.
20. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композитных материалов при термовлажностном старении // ДАН. 2009. Т. 428, №1. С. 56–60.
21. Startsev O.V. Structural Heterogeneity and Physical Properties of Climatic Aged Polymeric Composite Materials / EUROMECH 350: Proc. Conf. Image Analysis, Porous Materials and Physical Properties (Carcans, France, 3–7 June 1996).
22. Startsev O.V., Perov B.V. Effect of Structure Inhomogeneity in Polymeric Composites on their Climatic Ageing / Advanced Compos. Mater: Proc. 3rd Japan – USSR Joint Symp. (Moscow, 30 Sept. – 6 Oct. 1991). P. 17.
23. Старцев О.В., Вапиров Ю.М., Деев И.С. и др. Влияние длительного атмосферного старения на свойства и структуру углепластика // Механика композитных материалов (Рига). 1986. №4. С. 637–642.
24. Вапиров Ю.М., Кривонос В.В., Старцев О.В. Интерпретация аномального изменения свойств углепластика КМУ-1у при старении в разных климатических зонах // Механика композитных материалов (Рига). 1994. №2. С. 266–273.
25. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of Climatic and Radiation Ageing on Properties of Glass Fibre Reinforced Epoxy Laminates // Polymers and Polymer Composites. 1998. V. 6. №7. P. 481–488.
26. Старцев О.В., Христофоров Д.А., Ключниченко А.Б. и др. Релаксация температурных деформаций углеродных волокон // ДАН. 2003. Т. 390, №4. С. 475–477.
27. Старцев О.В., Литвинов А.А., Чашков Е.С., Кротов А.С. Термическое расширение базальтопластиков и их компонентов / Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Докл. VIII Всерос. науч.-практич. конф. (21–23 мая 2008 г., Бийск). Бийск: АлтГТУ, 2008. С. 153–156.
28. Startsev O.V., Krotov A.S., Startseva L.T. Interlayer Shear Strength of Polymer Composite Materials During Long Term Climatic Ageing // Polym. Degrad. and Stab. 1999. V. 63. P. 183–186.

29. Старцев О.В., Вапиров Ю.М., Перепечко И.И., Кобец Л.П. Влияние концентрации углеродного наполнителя на молекулярную подвижность и релаксационные процессы эпоксидного полимера // *Высокомолек. соед.* 1986. Т. А28, №9. С. 1842–1847.
30. Issouпов V.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Viel-Inguibert V. Fine Effects in Epoxy Matrices of Polymer Composite Materials after Exposure to a Space Environment // *J. Polymer Composites*. 2002. V. 6. №2. P. 123–131.
31. Komorovski J.P., Beland S. Moisture Diffusion in Graphite / Bismaleimide-Modified-Epoxy Composite IMB/5245C // *Can. Aeronaut. and Space J.* 1986. V. 32. №3. P. 218–226.
32. Browning C.E. The Mechanisms of Elevated Temperature Property Losses in High Performance Structural Epoxy Resin Matrix Materials after Exposure to High Humidity Environments // *Polym. Eng. and Sci.* 1978. V. 18. №1. P. 16–24.
33. Water Transport in Synthetic Polymers // Ed. A L. Iordansky, O.V. Startsev, G.E. Zaikov. New York: Nova Sci. Publ., Inc., 2003, 312 p.
34. Cotinaud M., Bonniau P., Bunsell A.R. The Effect of Water Absorption on the Electrical Properties of Glass-Fibre Reinforced Epoxy Composites // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. №3. P. 867–877.
35. Анискевич А.Н., Храменков Н.Е. Исследование влияния влаги на свойства органопластика термоаналитическими методами // *Механика композитных материалов (Рига)*. 1989. №5. С. 911–916.