

УДК 620.168.36

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

¹Старцев О.В., ¹Махоньков А.Ю., ¹Молоков М.В., ²Ерофеев В.Т., ²Гудожников С.С.

¹ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ,
Москва, e-mail: startsevov@gmail.com;

²ГОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,
Саранск, e-mail: yerofeevvt@mail.ru

Методом динамической механической спектрометрии исследовано влияние состава полимерных модификаторов на молекулярную подвижность и релаксационные процессы древесины семи пород: ясеня, березы, сосны, дуба, липы, клена, осины. Полимерные модификаторы наносились на поверхность образцов древесины для защиты от климатического старения и воздействия бактерий и плесневых грибов. Для модификации древесины использовались полимерные композиции на основе эпоксидной и полиэфирной смол, отвержденных полиэтиленполиамином, продуктами АФ-2, Бутанокс в сочетании с растворителями, ускорителями отверждения и биоцидным препаратом «Тефлекс Антиплесень». Установлено, что температурные зависимости динамического модуля сдвига и динамического модуля потерь позволяют с высокой точностью определять температуры стеклования древесины и полимерного защитного слоя. Переход древесного лигноцеллюлозного комплекса из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре $210 \pm 5^\circ\text{C}$ и не зависит от породы древесины и от наличия полимерного модификатора. Значение температур стеклования полимерных покрытий определяется их химическим составом и находится в интервале от 40 до 65°C .

Ключевые слова: древесина, температура стеклования, полимерный модификатор, динамическая механическая спектрометрия

INVESTIGATION OF MOLECULAR MOBILITY AND GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF WOOD POLYMER COMPOSITES USING DYNAMIC MECHANICAL SPECTROMETRY

¹Startsev O.V., ¹Makhonkov A.J., ¹Molokov M.V., ²Erofeev V.T., Gudozhnikov S.S.

¹All-Russia scientific research institute of aviation materials «VIAM» FSUE, RF SRC,
Moscow, e-mail: startsevov@gmail.com;

²Mordovia State University n.a. N.P. Ogareva, Saransk, e-mail: yerofeevvt@mail.ru

Influence of polymeric modifiers on molecular mobility and glass transition temperatures of birch, elm-tree, oak, maple, tilia, common pine and ash-tree wood specimens were investigated using dynamic mechanical spectrometry. Polymeric modifiers aimed to preserve the materials from climatic ageing, bacteria and mold fungi were applied on a surface of a wood specimens. Polymeric modifiers were prepared using epoxy and polyether resins cured by polyethylenepolyamine, AF-2 (aliphatic amine) and Butanox M-50 (Methyl ethyl ketone peroxide) curatives combined with solvents, curing accelerators, and biocide «Teflex Antiplesen». It was stated that thermal dependencies of dynamic shear modulus and dynamic loss modulus is suitable to precise determination of the glass transition temperatures of wood specimens and its polymeric modifiers. The main relaxation transition of lignocellulose takes place at $210 \pm 5^\circ\text{C}$ regardless of wood species and existence of polymeric modifiers. The glass transition temperature of polymeric modifiers depends on its chemistry and was observed from 40 to 65°C .

Keywords: woods, glass transition temperature, polymeric modifier, dynamic mechanical spectrometry

При обработке древесины полимерными системами получают модифицированные материалы с повышенными значениями плотности, прочности, твердости, ударной вязкости. Полимерные смолы и используемые для отверждения и стабилизации низкомолекулярные компоненты проникают в поверхностные слои дерева и полимеризуются в них. Древесина выполняет роль арматуры, а ее поры, капилляры заполняются полимером. В результате модификации полимерами получается древесина с улучшенными свойствами, с сохранением внешнего вида натурального дерева и с повышенной стойкостью к воздействию влажности, сол-

нечной радиации, воздействию бактерий, грибковой плесени и других агрессивных факторов внешней среды.

Получению полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе древесины с биоцидными свойствами для строительного назначения повышенной долговечности в условиях климатических воздействий уделяется повышенное внимание [1-3]. Разработка климатически устойчивых древесных ПКМ является актуальной задачей и требует глубокого исследования закономерностей физико-химических превращений и механизмов их климатического старения.

Предполагается, что древесина, модифицированная полимерными материалами, окажется более устойчивой к длительному воздействию агрессивных климатических факторов. Для выявления таких закономерностей необходимо исследовать влияние модифицирующих добавок на молекулярную подвижность и релаксационные процессы древесины в исходном состоянии и после климатического старения.

Цель исследования. Исследование влияния модифицирующих полимерных составов на молекулярную подвижность и релаксационные процессы древесины различных пород в широком интервале температур с использованием метода динамической механической спектроскопии.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны следующие породы древесины, произрастающие на территории РФ: ясень, береза бородавчатая, сосна обыкновенная, дуб черешчатый, липа, клен, осина. Для модификации древесины использовались полимерные композиции на основе эпоксидной и полиэфирной смол.

Эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) представляет собой жидкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. Полиэфирная смола ПН-609-21М (ГОСТ 27952-88) имеет вид вязкой жидкости зеленого, желтого или коричневого цвета. Вместо стирола в качестве растворителя в составе смолы ПН-609-21М используется нелетучий мономер – олигоэфиракрилат ТГМ-3 (диметакриловый эфир триэтиленгликоля).

Для отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413357-00203447-99) и отвердитель АФ-2 (ТУ 2494-511-00203521-94), предназначенный для холодного отверждения эпоксидных композиций, способных вступать в реакцию отверждения во влажной среде. АФ-2 представляет собой смесь олигомеров, полученных взаимодействием фенола, этилендиамина и формальдегида. Для обработки древесины дуба и сосны использовали также отвердитель АФ-2 в сочетании с одноатомным спиртом C_4H_9OH марки Бутанол-1 (ТУ 6-09-1708-77), используемом в качестве растворителя при синтезе многих органических соединений.

Отверждение полиэфирной смолы ПН-609-21М осуществлялось продуктом марки Бутанокс (ГОСТ 6221-90), представляющим собой 50%-й раствор перекиси метилэтилкетона в дибутилфталате. Этот отвердитель обеспечивает необходимую скорость, глубину отверждения и хорошие физико-механические свойства отвержденных полиэфиров. Для сокращения времени отверждения в полиэфирную смолу добавлялся ускоритель УНК-2 (ТУ 6-05-1075-76) – низкомолекулярная жидкость от розового до темно-фиолетового цвета плотностью 92–0,95 г/см³ с массовой долей кобальта 1,2–1,5%.

Отдельно была приготовлена композиция на основе смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА, в состав которой введен препарат «Текфлекс Антиплесень» (ТУ 23-86-003-23170704-99) – строительный полимерный биоцид пролонгированного действия на водной основе с рН 6,5–7,5. В его составе содержится 1–5% биоцида полигексаметиленгуанидина (ПГМГ).

Обработка древесины осуществлялась путем окунания в композицию подготовленных образцов и последующего высушивания и отверждения. Высушивание образцов осуществлялось в течение одних суток в нормальных температурных условиях (температура 18–20 °С и относительная влажность 70–80%). Окончательное отверждение модифицированных образцов производили при температуре 80 °С с длительностью прогрева 6 часов.

Эффективными методами исследования физических свойств древесины и ПКМ на основе древесины являются методы динамической механической спектроскопии (ДМС) [2, 4, 5]. Этими методами получают информацию о релаксационных переходах при проявлении локальной и сегментальной подвижности цепей макромолекул целлюлозы, стеклования ее аморфной части, пластификацию влагой лигнина и гемцеллюлоз, плавление кристаллитов целлюлозы [4, 5]. Релаксационные механические спектры чувствительны к составу и присутствию модификаторов, технологическим режимам переработки, присутствию влаги. Методы ДМС информативны при исследовании механизмов старения [6–11].

При крутильных колебаниях определяется комплексный динамический модуль сдвига G^*

$$G^* = G' + iG'' \quad (1)$$

как отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига. Слагаемыми комплексного модуля сдвига являются: динамический модуль сдвига G' – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения, совпадающей по фазе с синусоидальной деформацией, и динамический модуль потерь G'' – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения с фазовым сдвигом 90° относительно синусоидальной деформации. Показатель G' характеризует упругость материала при выбранной температуре и частоте воздействия, а G'' является показателем его вязкости. Теория метода [12] дает для вычисления этих характеристик соотношения:

$$G' = F_g I (\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2); \quad (2)$$

$$G'' = 2F_g I (\alpha_k \omega_k - \alpha_0 \omega_0), \quad (3)$$

где ω_0 , α_0 – круговая частота и коэффициент затухания колебательной системы крутильного маятника без образца; ω_k , α_k – аналогичные параметры для системы с закрепленным образцом; F_g – форм-фактор, зависящий от геометрических размеров и формы образца; I – момент инерции колебательной системы.

Для ДМС-измерений в настоящей работе использовался обратный крутильный маятник, рассмотренный в [12]. Для повышения оперативности и чувствительности измерений маятник был оснащен автоматизированными системами регулирования температуры, контроля и обработки параметров затухающих колебаний. Измерения динамических механических характеристик выполнялись в температурном интервале 25–230 °С. Точность поддержания температуры составила 0,5 °С, абсолютное значение начальной амплитуды раскачки < 1°, скорость изменения температуры в камере 1 °С/мин. Относительная погрешность определения динамического модуля сдвига < 2%.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

В качестве примера на рис. 1, а приведен результат измерения динамического модуля сдвига G' древесины клена в температурном интервале от 25 до 230 °С. Имеются две области, характеризующиеся падением динамического модуля сдвига по абсолютному значению – в интервале температур до 70 °С и выше 170 °С. Основываясь на сведениях, имеющихся в литературе [4, 5], можно утверждать, что релаксационный переход при температурах от комнатной до 70 °С отражает суперпозицию локальной подвижности цепей макромолекул целлюлозы, стеклования ее аморфной части, лигнина и гемицеллюлоз, пластифицированных водой, всегда присутствующей в древесине. Снижение G' при температурах 170–240 °С вызвано переходом лигниноцеллюлозного комплекса древесины из стеклообразного в высокоэластическое состояние [4], который обнаруживается при более низких температурах, чем в целлюлозе, из-за включения в сегментальную подвижность целлюлозы гибкоцепных фрагментов гемицеллюлоз и лигнина [5].

Для того, чтобы найти характеристическую температуру стеклования древесины, аналогично [13–15] зависимость $G'(T)$ представили в виде зависимости температурной производной $\partial G'/\partial T$ от температуры (рис. 1, б) и сравнили с температурной зависимостью динамического модуля потерь $G''(T)$ (рис. 1, в).

Оказалось, что температурные зависимости $\partial G'/\partial T$ и G'' с хорошей точностью аппроксимируются гауссовой функцией распределения. Например, зависимость $G''(T)$ на рис. 1, в подчиняется соотношению

$$G'' = ae^{-2[(T-c)/b]^2} + kT + d, \quad (4)$$

в котором константы a, b, c, d, k вычисляются при математической обработке. Температуры максимумов G'' на рис. 1, в с хорошей точностью совпадают с температурой минимума производной $\partial G'/\partial T$ на рис. 1, б. Результаты этого сравнения показаны в табл. 1. Два независимых критерия (динамический модуль сдвига и динамический модуль потерь) показывают одинаковую характеристическую температуру, которую следует считать температурой стеклования древесины T_{gw} .

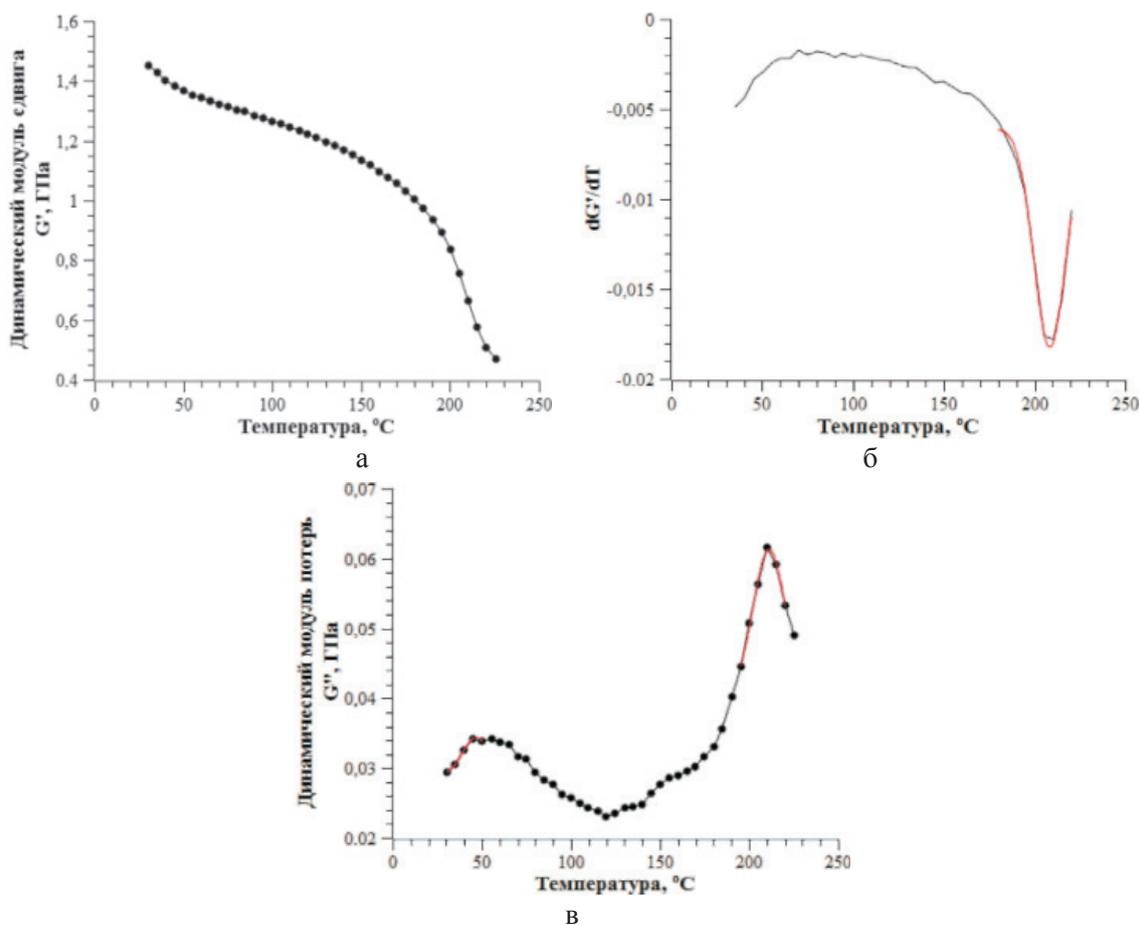


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига, температурной производной динамического модуля сдвига и динамического модуля потерь древесины клена без содержания модифицирующих полимерных систем

Таблица 1

Температуры стеклования древесины в исходном состоянии и в сочетании с полимерными модифицирующими составами

Древесина	Состав полимерного поверхностного слоя	Температура стеклования древесины, °С		Температура стеклования полимерного слоя, °С	
		по dG'/dT	по G''	по dG'/dT	по G''
Береза	Исходное состояние	208	207	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	208	208	42	44
	ЭД-20 + ПЭПА	209	207	55	63
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	208	208	51	60
Дуб	Исходное состояние	208	211	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	208	210	42	43
	ЭД-20 + ПЭПА	210	210	55	60
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	208	209	51	57
	ЭД-20 + АФ-2 + Бутанол	207	207	51	56
	ПН-609-21М + УНК-2 + Бутанокс	206	206	44	45
Клен	Исходное состояние	208	210	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	209	210	43	45
	ЭД-20 + ПЭПА	210	211	67	68
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	210	211	52	59
Липа	Исходное состояние	207	211	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	205	202	42	43
	ЭД-20 + ПЭПА	205	203	55	58
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	208	203	49	53
Осина	Исходное состояние	207	205	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	207	209	43	44
	ЭД-20 + ПЭПА	208	208	57	61
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	207	206	53	59
Сосна	Исходное состояние	215	215	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	210	212	44	45
	ЭД-20 + ПЭПА	208	212	57	60
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	210	205	51	57
	ЭД-20 + АФ-2 + Бутанол	209	207	52	56
	ПН-609-21М + УНК-2 + Бутанокс	208	210	57	62
Ясень	Исходное состояние	207	210	–	–
	ЭД-20 + АФ-2	210	208	44	46
	ЭД-20 + ПЭПА	208	207	57	60
	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс	209	209	52	60

Метод ДМС оказался удачным для идентификации сегментальной подвижности полимерного модификатора, нанесенного на поверхность образцов древесины в виде защитного слоя. В композициях полимер-древесина обнаруживаются аналогичные температурные области снижения G' и пики механических потерь G'' , вызванные переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимерных слоев. После математической обработки по формуле (4) определяются значения температуры стеклования полимерного компонента T_{gp} . Для примера на рис. 2 показаны динамические механические спектры древесины клена в сочетании с эпоксидной смолой ЭД-20,

отвержденной продуктом АФ-2, из которых легко находятся значения T_{gw} и T_{gw}' .

Температуры стеклования всех исследованных модифицирующих полимерных систем показаны в табл. 1. Переход древесного лигниноцеллюлозного комплекса из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре $210 \pm 5^\circ\text{C}$ и не зависит от породы древесины и от наличия полимерного модификатора. Значения температур стеклования полимерных покрытий определяются их химическим составом и находятся в интервале от 40 до 65°C . Исследованные композиции по характеру молекулярного движения подчиняются правилу простой смеси, так как порода древе-

сины не влияет на температуры стеклования отвержденных смол с конкретным набором отвердителей и модификаторов. Значения

температуры стеклования систем на основе смолы ЭД-20, представленные в табл. 2, воспроизводятся с точностью до 3–5 °С.

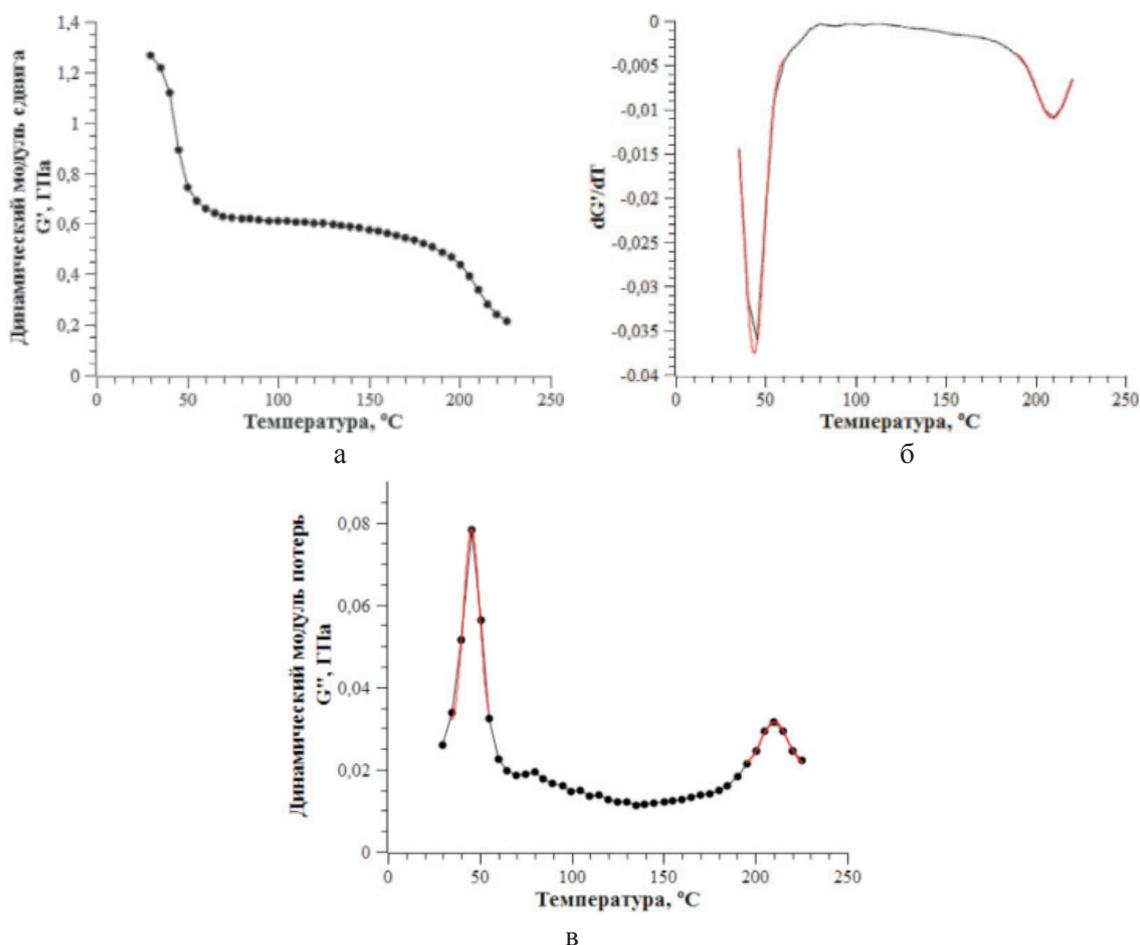


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига (а), температурной производной динамического модуля сдвига (б) и динамического модуля потерь (в) древесины клена с модифицирующей системой ЭД-20 + АФ-2

Таблица 2

Температуры стеклования модифицирующих систем на основе эпоксидной смолы ЭД-20

Модифицирующая система	ЭД-20 + АФ-2	ЭД-20 + АФ-2 + Бу-танол	ЭД-20 + ПЭПА	ЭД-20 + ПЭПА + Тефлекс
Температура стеклования, °С	43,6	53,8	51,1	45,1

Выводы

1. Метод динамической механической спектроскопии позволяет получать достоверную информацию о сегментальной молекулярной подвижности лигноуглеводного комплекса древесины и модифицирующих полимерных покрытий.

2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига и динамического модуля потерь позволяют с высокой точностью определять температуры стекло-

вания древесины и полимерного защитного слоя.

3. Переход древесного лигниноцеллюлозного комплекса из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре 210 ± 5 °С и не зависит от породы древесины и от наличия полимерного модификатора.

4. Значения температур стеклования полимерных покрытий определяются их химическим составом и находятся в интервале от 40 до 65 °С.

5. Порода древесины не влияет на температуры стеклования отвержденных смол с конкретным набором отвердителей и модификаторов.

Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 13-08-12097 «Исследование механизмов климатического старения и биодеструкции полимерных композитов на основе древесины методами динамической механической спектроскопии».

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 11. – С. 19–26.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 12. – С. 40–46.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – № 1. – С. 34–40.
4. Махоньков А.Ю., Старцев О.В. Влияние градиента температуры в измерительной камере крутильного маятника на точность определения температуры стеклования связующего ПКМ // Материаловедение. – 2013. – № 7. – С. 47–52.
5. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композитных материалов при термовлажностном старении // Доклады академии наук. – 2009. – т. 428, № 1. – С. 56–60.
6. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение», специальный выпуск «Перспективные конструкционные материалы и технологии». – 2011. – С. 104–113.
7. Старцев О.В., Прокопенко К.О., Литвинов А.А., Кротов А.С., Аниховская Л.И., Деметьева Л.А. Исследование термовлажностного старения авиационного стеклопластика // Герметики, клеи, технологии. – 2009. – № 8. – С. 18–22.
8. Филистович Д.В., Старцев О.В., Суранов А.Я. Автоматизированная установка для динамического механического анализа // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 4. – С. 163–164.
9. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. Динамические механические свойства некоторых пород древесины // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – т. 36(А), № 8. – С. 1298–1303.
10. Hosseinaei O., Siqun Wang S., Enayati A., Rials T.G. Effects of Hemicellulose Extraction on Properties of Wood Flour and Wood-Plastic Composites // Composites. – 2012. – А43. – P. 686–694.
11. Javaid M., Abdul Khalil H., Alattas O.S. Woven Hybrid Biocomposites: Dynamic Mechanical and Thermal Properties // Composites. – 2012. – А43. – P. 288–293.
12. Naumann A., Stephan I., Noll M. Material Resistance of Weathered Wood-Plastic Composites Against Fungal Decay // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2012. – V. 75, № 11. – P. 28–35.
13. Startsev O.V., Isupov V.V., Nikishin E.F. The Gradient of Mechanical Characteristics Across the Thickness of Composite Laminates After Exposure to a Low Earth Orbit Environment // Polymer Composites. – 1998. – Vol. 19, № 1. – P. 65–70.
14. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of Climatic and Radiation Ageing on Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Laminates // Polymers and Polymer Composites. – 1998. – T. 6, № 7. – С. 481–488.
15. Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Y.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. Physical Properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite» // Wood Sci Technol. – 1999. – Vol. 33. – P. 73–83.

References

1. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. The climatic aging of composite materials for aviation applications. I. Mechanisms of aging // Deformation and destruction of materials, 2010, no. 11, pp. 19–26.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. The climatic aging of composite materials for aviation applications. II. Relaxation of the initial structural nonequilibrium and the gradient thickness properties // Deformation and destruction of materials. 2010, no. 12, pp. 40–46.
3. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. The climatic aging of composite materials for aviation applications. III. Significant factors of aging // Deformation and destruction of materials, 2011, no. 1, pp. 34–40.
4. Makhonkov A.J., Startsev O.V. Effect of temperature gradient in the measuring chamber of a torsion pendulum on the definition precision of the glass transition temperature of the binder PKM // Materials Science, 2013, no. 7, pp. 47–52.
5. Startsev O.V., Anihovskaja L.I., Litvinov A.A., Krotov A.S. Increasing the reliability of predicting the properties of polymeric composite materials by temperature moisture aging // Reports of Academy of Sciences, 2009, Vol. 428, no. 1, pp. 56–60.
6. Startsev O.V., Kablov E.N., Makhonkov A.J. The regularity α -transition of epoxy binder composite materials according to the dynamic mechanical analysis // Newspaper of Moscow State Technical University n.a. N.Je. Bauman. Series «Engineering», special issue «Advanced structural materials and technologies», 2011, pp. 104–113.
7. Startsev O.V., Prokopenko K.O., Litvinov A. A., Krotov A.S., Anihovskaja L.I., Dement'ev L. A. The research temperature moisture aging of aviation fiberglass // Sealants, adhesives, technology, 2009, no. 8, pp. 18–22.
8. Filistovich D.V., Startsev O.V., Suranov A.Ja. Automated installation for dynamic and mechanical analysis // Instruments and experimental techniques, 2003, no. 4, pp. 163–164.
9. Shahzadjan Je.A., Kvachev Ju.P., Papkov V.S. Dynamic and mechanical properties of different species of wood // Macromolecular compounds, 1994, Vol. 36(A), no. 8, pp. 1298–1303.
10. Hosseinaei O., Siqun Wang S., Enayati A., Rials T.G. Effects of Hemicellulose Extraction on Properties of Wood Flour and Wood-Plastic Composites // Composites, 2012, А43, 686–694.
11. Javaid M., Abdul Khalil H., Alattas O.S. Woven Hybrid Biocomposites: Dynamic Mechanical and Thermal Properties // Composites, 2012, А43: pp. 288–293.
12. Naumann A., Stephan I., Noll M. Material Resistance of Weathered Wood-Plastic Composites Against Fungal Decay // International Biodeterioration & Biodegradation, 2012. Vol. 75, no. 11, pp. 28–35.
13. Startsev O.V., Isupov V.V., Nikishin E.F. The Gradient of Mechanical Characteristics Across the Thickness of Composite Laminates After Exposure to a Low Earth Orbit Environment // Polymer Composites, 1998, Vol. 19, no. 1, pp. 65–70.
14. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of Climatic and Radiation Ageing on Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Laminates // Polymers and Polymer Composites. 1998. T. 6. no. 7. pp. 481–488.
15. Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Y.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. Physical Properties and Molecular Mobility of New Wood Composite Plastic «Thermobalite» // Wood Sci Technol. 1999, Vol. 33, pp. 73–83.

Рецензенты:

Гагарин В.Г., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией строительной теплофизики НИИ строительной физики РААСН, г. Москва;
Римшин В.И., д.т.н., профессор, директор Института жилищно-коммунального комплекса, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», г. Москва.

Работа поступила в редакцию 01.04.2014.