

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Бурмицкий Максим Сергеевич

Модифицированные связующие для композиционных материалов

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор И.Ю. Горбунова

Москва – 2026 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Литературный обзор	13
1.1 ПКМ в современном мире.....	13
1.2 Эпоксидные смолы	14
1.3 Реакционная способность эпоксидных олигомеров. Реакции отверждения .	15
1.4 Связующие для ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м ²) для создания сверхлёгких и гибридных конструкций	20
1.5 Модификация эпоксидных композиций	23
1.5.1 Модификация полисульфонами	23
1.5.2 Модификация каучук содержащим компонентом	28
1.6 Общая характеристика волоконных армирующих наполнителей	30
1.7 Гибридные ПКМ	38
2. Объекты и методы исследования	40
2.1 Объекты исследования	40
2.1.1 Смола эпоксидная NPEL-127.....	40
2.1.2 Смола эпоксидная ЭМДА	41
2.1.3 Эпоксिनоталачная смола УП-643	42
2.1.4 Эпоксिनоталачная смола ЭН-6	42
2.1.5 Хлороталачная эпоксидная смола ЭХД.....	43
2.1.6 Полисульфон ПСК-1.....	44
2.1.7 Полисульфон ПСФФ-30.....	44
2.1.8 Полисульфон ПСФФ-70К	45
2.1.9 Полисульфон ПСК-2.....	46
2.2 Эпоксидная смола Kane Ace MX-125	46
2.2.2 Ароматический аминный отвердитель 4,4'-диаминоталачилсульфон ...	48
2.2.3 Углеродное волокно	49
2.2.4 Стеклонаполнитель.....	50
2.2.5 Арамидная ткань	50
2.3. Методики синтеза	51
2.3.1 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препреготого связующего	51

2.3.2 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего, модифицированного эпоксидной смолой, содержащей 25 масс. % капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке	51
2.3.3 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего, модифицированного линейным каучуком.....	51
2.3.4 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего, модифицированного полисульфонами	52
2.4. Методы исследования.....	52
2.4.1. Реокинетическое исследование процесса отверждения	52
2.4.2. Калориметрическое исследование процесса отверждения	52
2.4.3. Динамический механический анализ.....	53
2.4.4. Определение прочности при изгибе	53
2.4.5. Определение прочности при сдвиге	53
2.4.6. Определение прочности при растяжении.....	54
2.4.7. Метод испытания на сжатие после удара.....	54
2.4.9 Метод определения механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке.....	55
3 Обсуждение результатов	57
3.1 Подбор смол для разработки эпоксидного связующего	57
3.2 Подбор отверждающей системы	61
3.3. Влияние модификаторов на вязкость эпоксидной композиции при отверждении	65
3.4. Влияние модификаторов на вязкость эпоксидной композиции и энергию активации при отверждении после гелеобразования	73
3.5. Свойства эпоксидной композиции, модифицированной полисульфонами и каучуковыми частицами.....	80
4 Синтез модифицированного эпоксидного связующего	84
4.1. Свойства модифицированного эпоксидного связующего	85
4.2. Исследование изменения свойств эпоксидного связующего в ходе его длительного хранения.....	88
4.3 Исследование термо- и физико-механических характеристик эпоксидного связующего при разных режимах отверждения	90
5 Получение композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных связующих	91

6	Разработка технологии изготовления углепластиков со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м ² до 75 г/м ²)	93
6.1	Технология формования.....	93
6.2	Изготовление органопластиков со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м ² до 75 г/м ²)	97
6.3	Исследование свойств и получение образцов гибридных ПКМ поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м ² до 75 г/м ²).....	98
	Заключение.	100

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДМА	—	Динамический механический анализ
ДСК	—	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДДС	—	4,4'-диаминодифенилсульфон
ЭМДА	—	тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана
ПКМ	—	полимерный композиционный материал
КМ		композиционный материал
ПСФФ	—	полисульфон
МХ-125		эпоксидная смола, содержащая 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука
G_{1c}	КДж/м ²	вязкость разрушения
T_g	°С	температура стеклования
K_{1c}	МПа*√м	трещиностойкость
τ_{13}	МПа	предел прочности при межслойном сдвиге методом короткой балки
σ_B^C	МПа	прочность при сжатии
σ_B	МПа	Прочность при растяжении
G'	МПа	Модуль накопления
G''	МПа	Модуль потерь
G_∞	МПа	Модуль высокоэластичности

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В основе полимерных композитов лежат эпоксидные связующие и волокнистые наполнители. Они отличаются легкостью и повышенными прочностными характеристиками, поэтому они востребованы в различных отраслях. Эпоксидные смолы легко поддаются модификации, демонстрируют минимальную ползучесть и при этом достаточно технологичны при переработке.

Разработка и создание полимерных связующих и исследование их характеристик является комплексом сложных и связанных задач. Для выполнения этих задач необходимо определить ожидаемые технологические и эксплуатационные характеристики, создаваемых материалов. В связи с ростом сырьевого ассортимента, стало сложно выбрать исходные компоненты оптимальные по свойствам.

Избыток компонентов доступных на рынке (отвердителей, катализаторов, разбавителей, модификаторов и др.), дает почти бесконечное количество комбинаций при разработке связующего. Поэтому, когда создают связующее, материалы выбирают с учетом следующих параметров:

- доступность компонентов на сырьевом рынке, невысокая стоимость и пониженная токсичность;
- отверждающие компоненты должны обеспечивать не высокую и легко регулируемую экзотермичность процесса отверждения, оптимальную реакционную способностью и повышенную жизнеспособность связующих;
- используемые компоненты «смоляной составляющей» (эпоксидные смолы, разбавители, модификаторы и пр.) должны способствовать созданию композиции с оптимально небольшой начальной вязкостью связующего при температуре переработки в препрег, которая будет способствовать эффективной пропитке волокнистого армирующего наполнителя;
- выбранные компоненты должны обеспечить возможность создания связующего с необходимыми технологическими характеристиками, которые будут

способствовать его переработки по низкзатратной энергоэффективной безавтоклавной технологии;

- применяемые компоненты должны обеспечивать возможность получение эпоксидной композиции с повышенными термомеханическими характеристиками.

Модификация эпоксидных связующих используемых в полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²), а разрабатываемые препреги обеспечат возможность создания легких композитных материалов для получения широкого спектра изделий, не только авиационного и ракетно-космического назначения, но и для производства элементов спортивной индустрии (хоккейных клюшек, удочек, клюшек для гольфа и др.).

Из сопоставления показателей технического уровня по основной технологической характеристики для сверхтонких препрегов - «поверхностная плотность от 30 г/м²» следует, что создаваемые нами препреги для углепластиков и гибридных материалов с низкой плотностью наполнителя по основной технологической характеристики будут соответствовать мировому уровню, а разработка полимерных композиционных материалов на их основе позволит совершенствовать технико-эксплуатационные характеристики создаваемых композитных изделий за счет снижения их веса, повышения прочностных характеристик.

Степень разработанности темы

Изобретение относится к эпоксидным композициям для создания гибридных армированных волокнистыми наполнителями конструкционных полимерных композиционных материалов и изделий из них по препреговой технологии. Был выпущен патент № 2854311. Материалы применяемые в связующем являются нетоксичными, ввиду исключения из состава галогенсодержащих компонентов. Исследовано влияние различных модификаторов. Связующее обладает повышенной реакционной способностью, в связи с чем отверждение можно проводить при температуре 130 °С, что способствует формированию образцов эпоксидного связующего с высокой степень отверждения полимерной матрицы –

$\alpha = 98,9 \div 99,7 \%$, с увеличенной теплостойкостью – температура стеклования $T_g = 145 \div 150$ °С и повышенными прочностными показателями – предел прочности отвержденных образцов при статическом изгибе $\sigma_{\text{и}} = 145 \div 160$ МПа, а также повышенной трещиностойкостью критический коэффициент интенсивности напряжения образцов отвержденного связующего $K1c = 1,910 \div 2,100$ МПа·м^{1/2}.

Цель работы: создание нового модифицированного эпоксидного связующего с улучшенными технологическими свойствами. С повышенными прочностными показателями ($\sigma = 145 \div 160$ МПа) и трещиностойкостью ($K1c = 1,910 \div 2,100$ МПа·м^{1/2}), пригодного для получения препрегов углепластиков, стекло, органо и гибридных полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²).

Задачи работы

1. Модификация эпоксидной смолы высокоэффективными полисульфонами и каучуками. Исследование полученных свойств.
2. Оценка кинетических параметров отверждения модифицированных связующих.
3. Изучение влияния модификаторов на теплостойкость модифицированного связующего.
4. Оценка влияния модификаторов на физико- механические характеристики модифицированного связующего.
5. Исследовать технологию плетения волокон.
6. Получение препрегов из наполненных угле-, стекло-, арамидными волокнами с применением технологии плетения.
7. Получение композиционных материалов с поверхностной плотностью наполнителя от 30 г/м², наполненных угле-, стекло- и арамидными волокнами.

Объектами настоящего исследования являются образцы модифицированного эпоксидного связующего, на основе смеси смол Бисфенола А и тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана, отвержденные 4,4'-диаминодифенилсульфон, в комбинации с латентным отвердителем дициандиамидом и несимметрично замещенной мочевины в качестве промотора

отверждения пригодного и модифицированные каучуковыми частицами типа «ядро-оболочка» и полисульфоном.

Научная новизна

Полимерные композиционные материалы с повышенными прочностными характеристиками и трещиностойкостью, на основе разработанного эпоксидного связующего, которое имеет хорошую совместимость с поверхностями стекло-, угле- и арамидного волокна, а также благодаря используемому методу получения межслойных гибридных композитов и применения препрегов на основе плоского угленополнителя, характеризуются незначительным разбросом в значениях прочности, что способствует снижению коэффициента вариации физико-механических свойств (показателя предела прочности образцов полимерных композиционных материалов при межслойном сдвиге) $\sim$ в 1,8 раза по сравнению со значением этого коэффициента у образца полимерных композиционных материалов на основе обычных связующих (K вариации свойств образцов гибридного полимерного композиционного материала на основе обычного связующего = 14,1; K вариации свойств образцов сформированного гибридного полимерного композиционного материала на основе разработанного связующего = 7,1 ÷ 7,9).

Предлагаемое эпоксидное связующее и материалы на его основе будут способствовать снижению экологической нагрузки на биосферу, обеспечат возможность создания изделий с повышенными термомеханическими, ударно-прочностными характеристиками и получение гибридных композитных материалов с незначительными вариациями показателей прочностных характеристик, что обеспечит безопасность, снизит риск катастрофической поломки и выхода из строя создаваемых композитных конструкций при эксплуатации, тем самым повышая надежность и продление срока их службы.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации.

Обуславливается расширением номенклатуры по эпоксидным связующим, препрегам на его основе и гибридных изделий, выполненных из них. Разработанный препрег, включающий указанное эпоксидное связующее и

волокнистый наполнитель, масс. %: эпоксидное связующее 30,0-50,0, волокнистый наполнитель 50,0-70,0. Состав предлагаемого эпоксидного связующего, с пониженными токсическими характеристиками, с сбалансированным количеством используемых компонентов способствуют повышенной активности отверждения и снижению температуры формования, обеспечивая получение отвержденных материалов с повышенными трещиностойкостью, термомеханическими и прочностными характеристиками, обеспечивает возможность получения гибридных композитов путем послойного совмещения предлагаемых препрегов для получения полимерных композиционных материалов, характеризующихся пониженным коэффициентом вариации физико-механических характеристик. Установлены особенности влияния различных полисульфонов на строение, состав и свойства эпоксидного связующего. Также теоретическая и практическая значимость работы обуславливается получением новых препрегов содержащих различные наполнители: содержит плоский волокнистый угленаполнитель; содержит волокнистый стеклонеполнитель; содержит волокнистый арамидный наполнитель; содержит комбинации препрегов на основе стекловолокна и плоского углеволокна; содержит комбинации препрегов на основе арамидного и плоского углеволокна.

Методология и методы исследования. При проведении исследований были использованы современные инструментальные методы исследования полимерных материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Реокинетические закономерности процесса отверждения эпоксидных связующих, модифицированных полисульфонами и каучуковыми частицами;
2. Исследование взаимосвязи содержания и различных типов модификаторов на механические и эксплуатационные характеристики;
3. Сравнение методов изучения конверсии и кинетики отверждения модифицированных связующих;
4. Экспериментальные данные по испытаниям композиционных материалов на основе полученного связующего.

Личный вклад автора состоит в обсуждении целей и задач исследований, и способов их достижения, в разработке теоретических подходов к синтезу эпоксидных связующих. Проведении экспериментов по синтезу соединений и изучению их свойств физико-химическими методами. Анализе и трактовке результатов исследования, формулировке теоретических положений и практических выводов работы, а также в написании текстов и обсуждении научных публикаций и представлении устных докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Степень достоверности и апробация результатов. Используемые в работе методы являются обоснованными и достоверными. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: XXIX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Москва, 2026 г.), XXXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2026» (Москва, 2026 г.), XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2025 г.), Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025» (Москва, 2025 г.), IX Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (Москва, 2025 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, рецензируемые в международных базах данных Chemical Abstracts и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 44 рисунка, 48 таблиц, библиографию 138 источников.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своим научным наставникам – Горбуновой И.Ю., Гребеневой Т.А., Чурсовой Л.В., Паниной Н.Н., коллективу АО «Препрег-СКМ» и Костандян Еве Самвеловне

1. Литературный обзор

1.1 ПКМ в современном мире

Широкомасштабное применение полимерных композитов в аэрокосмической промышленности, автомобиле- и судостроении, транспорте, в производстве товаров бытового назначения послужило причиной стремительного роста и развития рынка полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1-4].

В современном мире все чаще на смену природным материалам пришли синтетические. Низкая стоимость и большое разнообразие свойств стали ключевыми факторами замены. Самыми перспективными стали ПКМ. К ним относят материалы, состоящие из двух и более компонентов, количество которых должно быть сопоставимым и приводить к образованию требуемых структуры и свойств. Каждый композиционный материал характеризуется своими специфическими и уникальными свойствами. Среди ключевых характеристик, требующих особого внимания, выделяется поверхностная плотность – тенденция к ее снижению в последнее время становится все более заметной. В этой связи, в мире наблюдается рост спроса на полимерные композиционные материалы со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя. Изделия, полученные из данных материалов, не уступают, а даже где-то превосходят по прочностным показателям традиционные ПКМ, но при этом они гораздо легче [5-11]. Композитный материал состоит из трех компонентов: полимерной матрицы как непрерывной фазы; элементов армирования, как прерывистой или дисперсной фазы, включая волокна и частицы, и тонкой межфазной области. Поэтому кроме выбора армирующего волокна, важным фактором является тип полимерного связующего, которое используется в пластике. ПКМ могут изготавливаться с применением самых разных связующих. Чаще всего используют эпоксидные связующие, так они обладают оптимальным сочетанием прочности, низкой усадки и хорошей технологичности. Иногда применяют другие термореактивные материалы: фенольные, винилэфирные или термопластичные матрицы. Полимерная матрица удерживает волокна, перераспределяет напряжения и обеспечивает защиту от истирания и негативных воздействий окружающей среды.

Увеличился спрос на материалы ПКМ, обладающие повышенными ударопрочными характеристиками, которые при возникновении критических нагрузок не должны разрушаться. В связи с этим с целью устранения ограничений в применении ПКМ в качестве ответственных деталей стали разрабатывать более легкие, прочные и долговечные материалы, в которых стараются минимизировать низкие значения при сжатии волокнистых композитов, что приводит к ухудшению их структурной эффективности [12-14].

Разрушение волокон и растрескивание полимерной матрицы, вызванное ударом, приводит к снижению прочности и потере несущей способности конструкции, выполненной из ПКМ. Этот фактор ограничивает использование их в конструкционных изделиях, так физико-механические свойства сильно уменьшаются после удара, из-за разрушения нагруженных армирующих волокон. Наиболее критическим процессом разрушения часто считают расслоение, потому что здесь важно сохранять остаточную прочность материала на сжатие после удара [15-19].

Обзор литературы показал, что капсулированные каучики и полисульфоны различных марок чаще всего применяют для получения эпоксидных связующих с повышенными прочностными показателями, а также, обладающие высокой трещиностойкостью.

1.2 Эпоксидные смолы

В качестве матрицы для конструкционных армированных пластиков широко применяются эпоксидные смолы, из которых изготавливают ответственные детали для различных отраслей. Однако, не модифицированные смолы обладают минусами, из-за которых их применение в ответственных деталях затруднено. Поэтому для нивелирования данных недостатков их модифицируют [20-23].

Сшитые эпоксидные системы при комнатной температуре хрупкие и плохо сопротивляются трещинам [24, 25]. Для их улучшения вводят вторую микрофазу в процессе отверждения, создавая при этом систему с большим количеством фаз. В качестве добавок используют резиновую крошку, наночастицы, жидкокристаллические полимеры и термопласты [26].

В мире существует огромное множество эпоксидных смол. Чаще всего они являются продуктом органического происхождения. Классификация данных смол осуществляется по таким параметрам, как молекулярная масса, структурная формула, количество эпоксидных смол и другие [27, 28].

Чтобы добиться высокой прочности, данный вид смол должен обладать необходимой функциональностью, так как данный параметр отвечает за получение высокой степени сшивания в отвержденном образце. Данный параметр характеризуется числом групп, входящих в молекулу, которые будут реагировать и образовывать в дальнейшем пространственно сшитые структуры [29].

1.3 Реакционная способность эпоксидных олигомеров. Реакции отверждения

Образование трехмерной сетки благодаря химическому взаимодействию называется отверждением. В зависимости от механизма отверждения, отвердители разделяют на две группы [30, 31]:

I группа- отвердители поликонденсационного (сшивающего) действия;

II группа-отвердители полимеризационного (каталитического) действия.

Полимеры разного строения формируются из-за различия процессов, которые происходят во время отверждения.

Структура эпоксидной смолы выполняет важную роль, так как от нее зависит то, как произойдет отверждение. Скорость процесса отверждения зависит от подвижности атомов водорода в аминогруппе. Чем она выше, тем легче будет разрыв связи. Энергия активации в ароматических аминах выше, чем у алифатических, так как первый атом водорода имеет меньшую энергию активации отрыва. Вязкость растет, подвижность становится меньше при температуре 20 °С.

Чтобы реакция отверждения эпоксидного олигомера ароматическим амином началась, необходимо увеличение температуры до 80-130 °С. Увеличение температуры и количество тепла, происходит при отверждении ароматическим отвердителем. Те вещества, которые вызывают полимеризацию эпоксидных смол принято называть отвердителями, а сам процесс формирования сетчатого полимера – отверждением. Образование поперечных химических связей между

макромолекулами происходит при отверждении термореактивных олигомеров. Во время отверждения образуется пространственная сетка, которая ограничивает перемещение макромолекул, поэтому эпоксидные полимеры не размягчаются. Благодаря этому полимерные материалы имеют повышенные физические, диэлектрические, адгезионные свойства. Эти полимеры получили название реактопласты. Помимо эпоксидных смол есть и другие термореактивные полимеры: фенольные, полиэфирные и винилэфирные смолы [5, 32-35].

Полимеры, которые при отверждении не образуют поперечных химических связей и способные обратимо размягчаться при нагревании называются термопластами.

При изучении отверждения выделяют два подхода. Кинетический (основан на прямом измерении концентрации групп, например, спектроскопией) важен для понимания механизма, но на практике чаще применяют макрокинетический. Он основан на измерении интегрального параметра, который суммирует все процессы без анализа отдельных стадий.

Отверждение – это процесс превращения мономеров или олигомеров в сетчатый полимер, сопровождающийся выделением тепла. Это тепло регистрируют методами термического анализа, а соответствующий макрокинетический подход называют калориметрическим.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет исследовать в динамическом и изотермическом режимах при этом позволяет контролировать температуру. У каждого материала своя теплоемкость при нагревании и охлаждении, то возникает тепловой поток, направленный к образцу или от него. ДСК – это метод, который фиксирует, как образец (например, связующее) поглощает или выделяет тепло по сравнению с эталонным веществом, пока их температура изменяется по заданной программе. Для определения режима отверждения связующего используют ДСК, так как можно определить температуру начала реакции. Термоаналитические данные о тепловыделении служат важным критерием для оценки качества партии связующего. С их помощью можно судить о том, насколько материал соответствует разработанной лабораторной рецептуре,

а также наблюдать за возможной деградацией или изменением его характеристик в процессе хранения и дальнейшей переработки. В обоих методах (динамическом, изотермическом) теплота отверждения определяется путем интегрирования общей площади кривой теплового потока с построение базовой линии.

Гелеобразование и окончательное отверждение являются главными стадиями отверждения. Гелеобразование характеризуется молекулярной массой и количеством ответвлений [35-37].

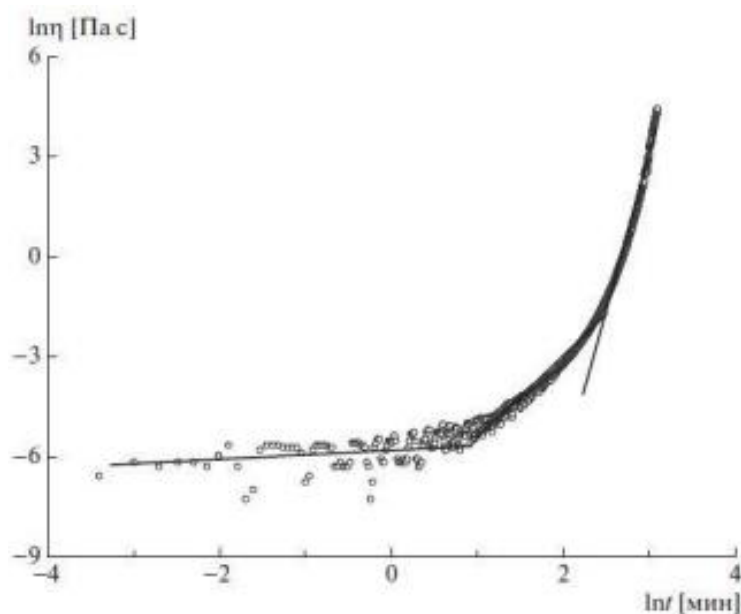


Рисунок 1.3.1 – Зависимость вязкости от времени отверждения

Время гелеобразования отражает переход системы от начала структурирования к полному отверждению, когда во всем объеме формируется сетка связей и материал становится твердым. Контроль процесса до геле-точки ведут по вязкости (которая в этот момент устремляется к бесконечности), а после – по модулю упругости. Отверждение исследуют реометрическими, калориметрическими, спектроскопическими, динамическими, механическими и электрическими методами [38-40]. Ротационный метод фиксирует рост сдвиговой вязкости (рисунок 1.3.2): при достижении геле-точки обратная вязкость падает до нуля, и момент гелеобразования соответствует пересечению графика зависимости «обратная вязкость- время» с осью времени.

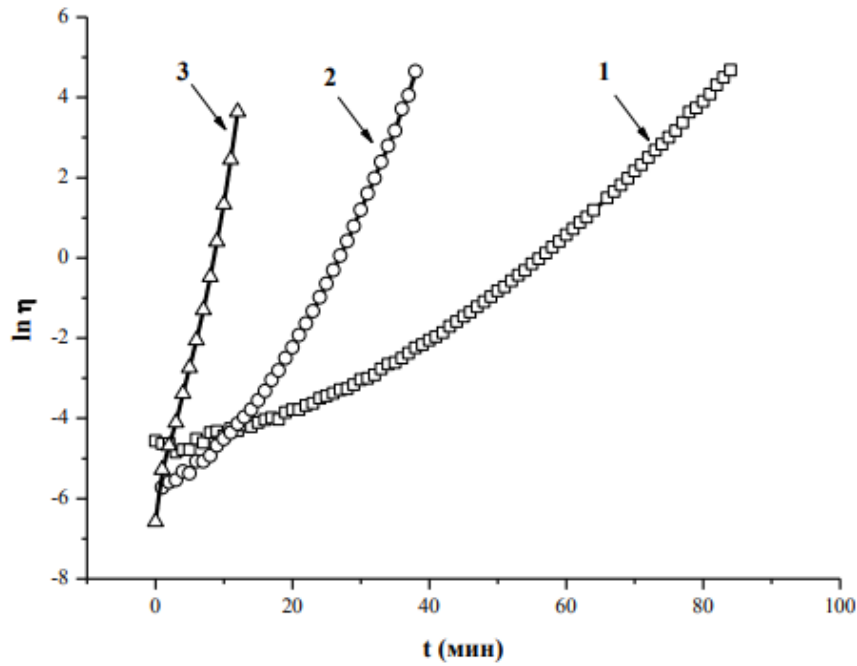


Рисунок 1.3.2 – Кривые зависимости логарифма вязкости от времени отверждения эпоксидной смолы при различных температурах [41]

Далее фиксируют изменение модуля потерь и модуля накопления (G' , G'') для определения точки кроссовера, которая является временем гелеобразования. Точка кроссовера – это точка в которой сходятся кривые [42].

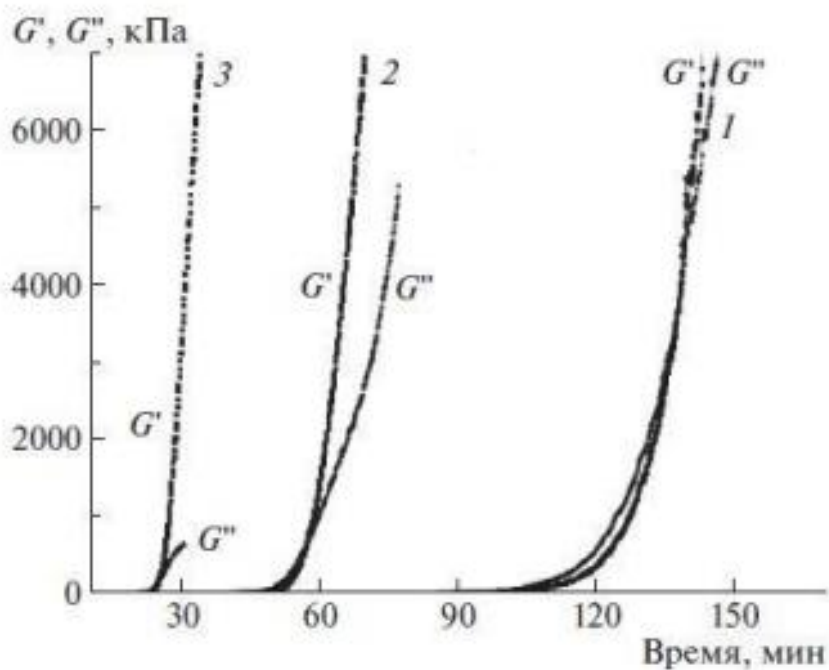


Рисунок 1.3.3 – Изменение динамического модуля при различных температурах [42, 43]

Далее определяли ионную вязкость, тангенс угла диэлектрических потерь и компоненты комплексной диэлектрической проницаемости с помощью диэлектрического анализа [44]. Ионная вязкость (сумма частотно-зависимых и частотно-независимых сопротивлений) растет в процессе отверждения и выходит на плато; точка перегиба на ее кинетической кривой соответствует гелеобразованию. До гелеобразования в смоле есть ионы и диполи, которые ориентируются в поле, поэтому мнимая часть проницаемости меньше действительной. При увеличении вязкости подвижность падает и мнимая составляющая снижается [45-48].

В ходе отверждения действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости растет, а тангенс угла диэлектрических потерь, который отражает подвижность системы и рассеяние энергии, снижается и середина исходящего участка соответствует точке кроссовера. Стабилизация диэлектрических параметров говорит о глубоких стадиях отверждения. Так по данным полученным в [40], действительно часть проницаемости эпоксидов не зависит от частоты в широком диапазоне, а мнимая часть (до 1 Гц) обратно пропорциональна частоте и велика на низких частотах. Мнимая составляющая растет с температурой, отражая подвижность ионов и диполей, облегченную снижение вязкости. В [42] точка кроссовера эпоксидных систем определяют по максимуму высокочастотной зависимости электропроводности от времени, а также по стремлению электропроводности к нулю. Однако формирование трехмерной сетки химических связей, как утверждается, практически не меняет проводимость, а лишь искажает ее временной ход. По данным [35], добавление 5-20 массовых % ПЭИ в эпоксидное связующее увеличивает время гелеобразования. Есть работы в которых исследуют совместимость эпоксидных олигомеров с термопластичными модификаторами [36]. Так, в [38] для системы с полисульфоном установлена нижняя критическая температура совместимости, которая составляет 120 °С, тогда как в случае полиэфирсульфона наблюдается верхняя критическая температура совместимости [23].

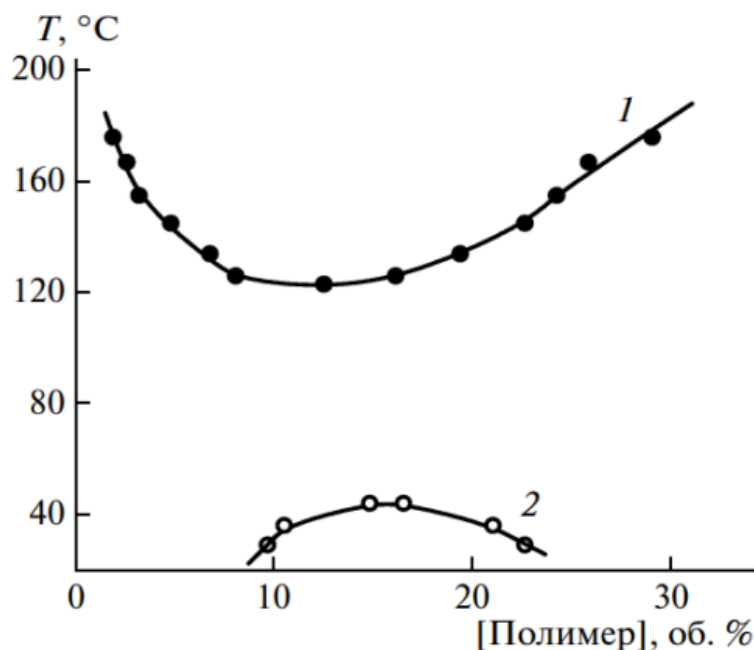


Рисунок 1.3.4 – Диаграммы систем эпоксидный олигомер - полисульфон и эпоксидный олигомер - полиэфирсульфон

Экспериментально показано, что при фазовом разделении в ходе отверждения частицы полиэфирсульфонов больше, чем частицы полиарисульфонов.

1.4 Связующие для ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²) для создания сверхлёгких и гибридных конструкций

Композиционный материал состоит из следующих компонентов: полимерной матрицы, элементов армирования (волокна частицы, и тонкой межфазной области). Кроме выбора материала армирования важным фактором является тип полимерного связующего. Разные полимерные связующие применяются в ПКМ. Эпоксидные связующие чаще всего применяют, так как они сочетают в себе высокую прочность, низкую усадку и хорошую технологичность. Полимерная матрица удерживает волокна вместе, перераспределяет напряжения, обеспечивает защиту от истирания и негативных воздействий окружающей среды [5, 49].

Не модифицированные эпоксидные связующие хрупкие и чувствительны к ударам, поэтому их нечасто применяют в чистом виде. Обычно вводят упрочняющие агенты- модификаторы, чтобы решить эту проблему. Общая энергия

необходимая для сохранения целостности материала называется прочностью, целью упрочняющих агентов является увеличение этой энергии и поглощающей способности [50]. Часто используют дисперсную упрочняющую фазу на основе каучука, термопластов или жестких упрочняющих частиц, чтобы повысить прочность полимерной матрицы [51].

Анализ ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью показал какими характеристиками должны обладать полимерные связующие: повышенное сопротивление течению при комнатной температуре, чтобы предотвратить самопроизвольное вытекание из армирующего волокнистого наполнителя в процессе изготовления, хранения и выкладки препрега. Реологические свойства и количество связующего отвечают за уровень липкости при создании препрега. Ручная выкладка сильно зависит от квалификации сотрудника, в то время, как при автоматизированных методах прилипание препрега к оснастке регулируется и к вопросу регулирования липкости относятся серьезнее.

Уровень липкости связующего отвечает и за то, будет ли препрег держаться на оснастке при выкладке и последующем формовании и будет ли возможность отделить его от нее при необходимости. За гибкость, эластичность и возможность выкладки препрега на оснастку любой сложности отвечает драпируемость. Если образуется воздух в замкнутом пространстве собранного пакета, то это говорит о том, что произошло неполное прилипание слоя препрега к оснастке или к соседнему слою. С помощью вакуумирования можно удалить этот воздух, но изначальное количество зависит от липкости и драпируемости используемого препрега [52].

Повышая температуру связующего, его вязкость должна снижаться, обеспечивая достаточный и ровный поток при температуре формования, чтобы полностью и равномерно пропитать пакет препрега и удалить пузырьки воздуха и других газов из препреговых систем [19].

Для получения лучших характеристик чаще всего применяют связующие с минимальным содержанием летучих веществ, зачастую это бывает проблематично, так как промышленно-выпускаемые эпоксидные смолы, чаще всего содержат

остаток растворителей и ионные примеси. Перед началом работы с эпоксидными смолами лучше всего провести предварительное вакуумирование, для удаления присутствующих легколетучих продуктов [53,54].

Как описывалось выше для уменьшения хрупкости и повышения ударной прочности, вводят модификаторы. В качестве модификаторов используют термопласты, жидкие каучуки или эластомеры.

Чаще всего модификаторы, повышающие ударнопрочностные характеристики являются термопластичными смолами. Термопластичная смола может добавляться непосредственно в связующее или с помощью кисточки наноситься на поверхность препрега, она выполняет роль межслойного уплотнителя. Если используемый упрочняющий термопластичный модификатор хорошо растворяется в эпоксидной смоле, то вязкость создаваемого связующего становится достаточно высокой, его текучесть при высокой температуре сильно снижается, что может также препятствовать эффективной пропитке армирующего волокна даже при повышении температуры, и пористость отвержденного материала будет также иметь довольно высокие значения, что может ухудшать эксплуатационные свойства сформированного изделия. По этим причинам необходимо использовать оптимальное количество модификаторов для удовлетворения всех необходимых технологических требований к препрегам [55-58].

В качестве отвердителей чаще всего используют порошкообразные вещества от их размера, степени растворимости зависят технологические характеристики создаваемого связующего и свойства будущих изделий. Необходимо соблюдать баланс в размерах частиц отвердителя, если маленькие частицы, то скорость реакции отверждения связующего увеличивается, а способность препрега к длительному хранению при комнатной температуре снижается, если наоборот размер частиц отвердителя крупный, то это приводит к агломерации и неравномерному распределению компонентов в локальных областях формирующегося материала и из-за этого происходят дефекты полимерной матрицы, сформированной после отверждения, в дальнейшем это скажется на

физико-механических характеристиках готовой детали, поэтому необходимо регулировать размер частиц и степень растворимости в эпоксидной смоле. Пропиточная машина отвечает за совмещение связующего и армирующего наполнителя и регулирует содержание связующего. Во время формования изделия из пакета полностью удаляется избыток связующего с каждого слоя препрега [59-63].

1.5 Модификация эпоксидных композиций

Модификация – это изменение составов полимерных композиций для регулирования структуры и связанных с ней свойств полимера на разных уровнях технологического процесса. Она направлена в первую очередь на повышение технологических и эксплуатационных свойств, увеличение времени гелеобразования и технологической жизнеспособности. С помощью модификации можно также направленно регулировать экзотермичность процесса формообразования, и обеспечить необходимые реологические свойства.

Существуют три способа модификации эпоксидных систем: химическая, физико- химическая и физическая. Химическая модификация – это варьирование строения эпоксидной сетки через выбор смол, отвердителей и реакционноспособных олигомеров. Физико – химическая модификация происходит под влиянием инертных разбавителей, пластификаторов, термопластов, ПАВ, легирующих добавок и т.д. Физическая модификация – происходит путем действия на эпоксидный олигомер и связующее энергетической обработки ультразвуком, вибрацией и токами высокой частоты [64-66].

1.5.1 Модификация полисульфонами

Полисульфоны – это аморфные полимеры с высокими термическими, электрическими и механическими свойствами. Они обладают более низкими термическими характеристиками в сравнении с полиэфирсульфоном. Полисульфоны обладают высокой устойчивостью к высоким температурам, гидролизу, химическим веществам, пару. Высокое растягивающее напряжение, прочность на изгиб и модуль упругости, устойчивость к образованию трещин при высоких напряжениях при температуре 150 °С все эти свойства присущи полисульфонам.

Стабильность диэлектрических свойств в широком диапазоне- уникальная черта полисульфонов. Устойчивость к действию минеральных кислот, щелочей, солевых растворов, спиртов, алифатических углеводородов, масел и эфиров, являются отличными модификаторами для реактопластичных полимерных композиций. Однако кроме очевидных плюсов, есть недостатки: кетоны, сложные эфиры и ксилол вызывают растрескивание.

Их часто применяют, когда необходимо изготовить деталь, эксплуатируемую при температурах 200° С и выше [67-72].

Таблица 1.5.1.1 – Сферы потребления полисульфонов

Сфера применения	%
Машиностроение	10
Строительство	15-16
Медицина	20
Электротехника/электроника	15-16
Автомобилестроение	19-20

Главным производителем ароматических полисульфонов и мономеров (дигалогенарисульфонов), является АО «Институт пластмасс им Г.С. Петрова» [73]. Одним из перспективных модификаторов эпоксидных связующих является полисульфон . Большой научный интерес представляет модификация эпоксидных связующих полисульфонами. Широкий ассортимент термопластичных модификаторов на рынке дает возможность регулировать влияние на ударные и термомеханические характеристики, а также деформационные показатели.

Процесс формирования надмолекулярной структуры смесей эпоксидных олигомеров с термопластами включает в себя следующие стадии:

- 1) при повышенной температуре до формирования гомогенного расплава смешивают порошок термопласта с расплавом эпоксидной смолы;
- 2) внесение в полученный расплав отвердителя;
- 3) волокнистый армирующий наполнитель совмещают с синтезированным модифицированным связующим;
- 4) отверждение эпоксидной композиции при формовании ПКМ, приводящее к его фазовому разделению [74].

Ввиду своей многокомпонентности у эпоксидных связующих часто встает вопрос о совместимости с модификатором. Чаще всего, термопласт растворяется в эпоксидном связующем, а процесс отверждения сопровождается фазовым разделением, инициируемое увеличением молекулярной массы. Фазовое разделение таких смесей, инициированное реакцией отверждения эпоксидного компонента, реализуется по нуклеационному или спинодальному механизму [75, 76].

У смесей модифицированных полисульфоном наблюдается нижняя критическая точка. На этой стадии структурообразования наблюдается быстрый рост, созревание и коалесценция зародышей с образованием частиц дисперсной фазы, обогащённой макромолекулами термопласта. Сильное влияние на ударную прочность изделия из ПКМ, содержащих модификатор, оказывает тип фазового разделения. Полагают, что выделяющаяся при отверждении полимерная фаза создает гомогенную дисперсию (размер частиц меньше 1 мкм), что снижает внутренне напряжение и увеличивает ударную вязкость, эластичность и трещиностойкость и позволяет получать системы с улучшенными свойствами по сравнению с немодифицированными эпоксидными полимерами [29]. Температура стеклования оказывает существенное влияние на максимальную теплостойкость создаваемой композиции. Образование в процессе отверждения гомогенной системы дисперсии выделившейся фазы с частицами размером меньше 1 мкм приводит к снижению внутренних напряжений, а также к увеличению ударной вязкости, эластичности и трещиностойкости. Каждый модификатор имеет свою температуру стеклования и от него зависит максимальная теплостойкость создаваемой композиции. По возможности добиваются максимального фазового разделения, если температура стеклования модификатора ниже, чем у полимера-матрицы. Если модификатор более теплостоек, чем эпоксиполимер – оптимальным может оказаться получение однофазной системы [77-78].

Необходимо сильное адгезионное взаимодействие между матрицей и включениями, чтобы достичь лучшего модифицирующего эффекта.

От концентрации модификатора зависит морфология, так при добавлении в систему около 3 масс.ч наблюдается прерывистая фаза, в то время, как при введении более 12 масс.ч приводит к смене фаз.

Улучшения при увеличении доли термопласта определяется его типом: например, в фазе полисульфона присутствуют включения эпоксидного олигомера [77].

Эксперименты показали, что, полисульфон при отверждении в эпоксидной системе, из-за небольшого количества гидроксильных реакционноспособных групп, частично встраивается в структуру полимера и образует отдельную пластичную фазу это подтверждают микроструктурные исследования полимерной отвержденной матрицы (рисунок 1.5.1.1). Реакция отверждения вызывает разделение фаз, относится к изменению морфологии полимерной смеси от смешиваемой смеси к той, где отдельные полимерные компоненты отделяются друг от друга из-за увеличения молекулярной массы во время отверждения термореактивной фазы [79].

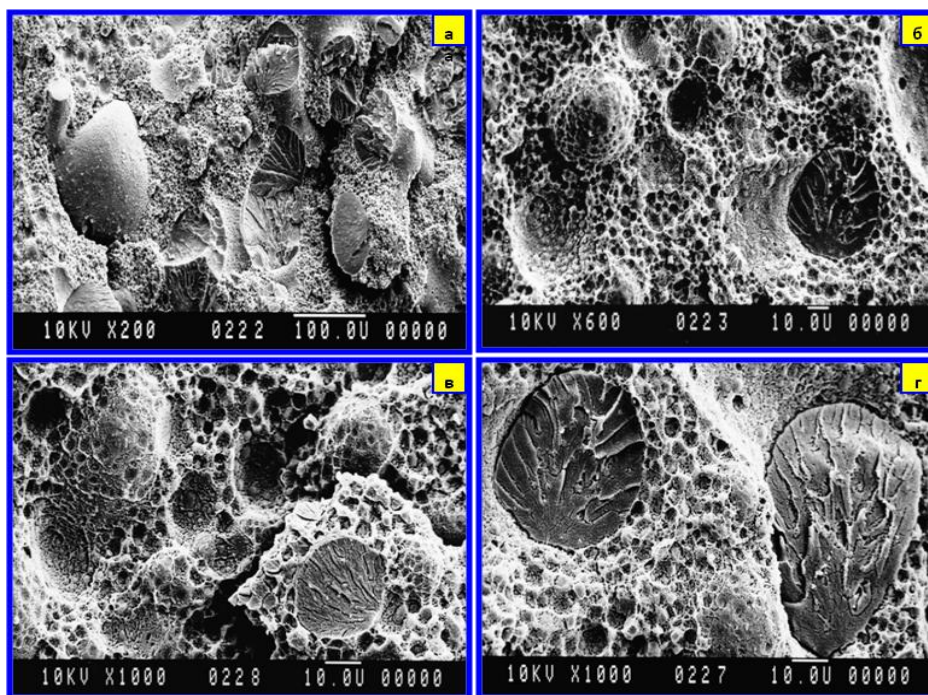


Рисунок 1.5.1.1 – Оптическое-микроскопические исследования поверхности разрушения отвержденной модельной системы эпоксидная смола /полисульфон /4,4ДДС

Добавление полисульфонов улучшает стойкость к образованию трещин, прочность и не уменьшает термостойкость материала. Пластичная фаза термопласта затормаживает распространение микротрещин при нагружении и для полного разрушения материала необходимо затратить больше энергии [80].

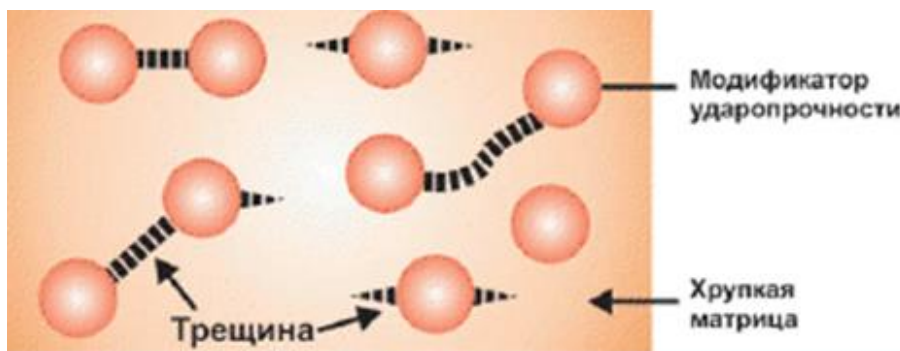


Рисунок 1.5.1.2 – Схема работы термопластичного модификатора в отверждённой эпоксидной матрице

При квазистатических нагрузках прочность эпоксикомпозитов при сдвиге возрастает при введении полисульфонов, тогда как прочность при изгибе и модуль упругости при этом остается неизменным.

Полисульфон является одним из наиболее подходящим термопластом для добавления в эпоксидную сетку, так как он обладает высокой термической стабильностью и легкой обработкой в расплавных системах. Чтобы повысить трещиностойкость и ударную прочность в состав связующего перспективно добавлять порошкообразный полисульфон марки ПСФФ-30 (рисунок 1.5.1.3, таблица 1.5.1.2) [81-83].

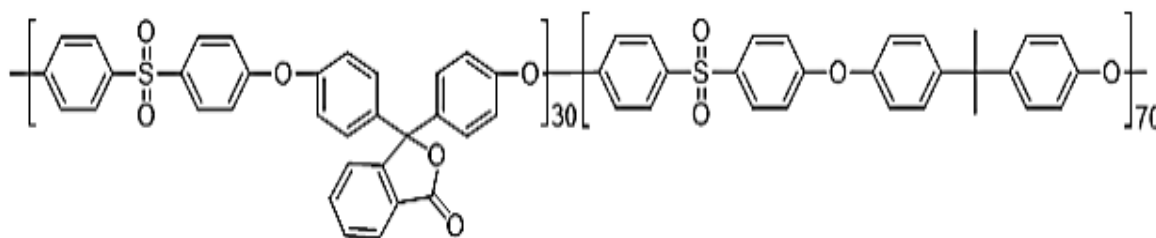


Рисунок 1.5.1.3 – Строение ПСФФ-30

Дифениленсульфоновая группа дает высокую термическую стабильность этого соединения, прочность, высокую устойчивость к окислению и отличную огнестойкость, но делает полимер жестким. Эфирные связи придают гибкость.

ПСФФ-30- высокоэффективный модификатор ударных характеристик эпоксидных связующих. При введении его от 10 до 20 масс. %, прочность композиции увеличивается до 30 %, но при этом повышается вязкость композиции.

Таблица 1.5.1.2 – Физико-химические характеристики модификатора полисульфона порошкообразного клеевого марки ПСФФ-30

Наименование характеристик	Фактические показатели
Состав	Продукт взаимодействия дифенилолпропана и фенолфталеина с 4,4'-дихлордифенилсульфоном
Внешний вид	Порошок от белого до кремового цвета
Температура стеклования, Tg, °C, не менее	210
Логарифмическое число вязкости, мл/г	37,0-45,0
Растворимость в эпоксидной смоле марки ЭД-20	полная
рН водной вытяжки	6,4-7,5
Массовая доля ионов хлора в водной вытяжке, %, не более	0,010
Массовая доля летучих, %, не более	2,0
Гарантийный срок хранения при температуре (25 ± 5) °C, месяцев	12

ПСФФ-30 добавляется в связующее при повышенных температурах после смешивания эпоксидных смол, но до введения отвердителей [78].

1.5.2 Модификация каучук содержащим компонентом

Чаще других для модификации эпоксидных смол используются каучук содержащий компонент, структура, которого состоит из частиц типа «ядро-оболочка» рисунок 1.5.2.1, эти частицы диспергированы в эпоксидной смоле.

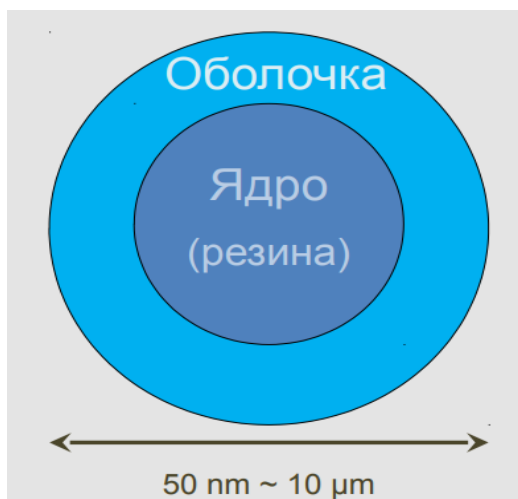


Рисунок 1.5.2.1 – Схема строения частиц типа «ядро-оболочка»

Данный модификатор относят ко второму поколению каучуковых модификаторов. Их применяют в качестве упрочняющих агентов. В качестве ядра у данных частиц- полимерный материал (акриловый, бутадиеновый, силиконовое), который характеризуется высокоэластичными свойствами, что способствует повышению стойкости к ударным нагрузкам до минус 50 С. Ядро окружено оболочкой, состоящей из неэластомерного полимерного материала. Оболочка бывает разных видов: полимеров или сополимеров одного или нескольких мономеров. Высокий уровень совместимости с эпоксидной матрицей и хорошую степень дисперсности частиц обеспечивается благодаря термопластичной оболочке.

Каучук содержащий компонент обеспечивает повышение трещиностойкости и ударной вязкости вплоть до 24% [71,72].

После воздействия механических нагрузок на эпоксидную матрицу, модифицированную частицами «ядро-оболочка», возникающее напряжение располагается в ядре, что способствует кавитации (пустое пространство внутри твердого тела). После этого есть вероятность возникновения пластической деформации окружающей матрицы, которую часто называют «сдвиговый диапазон». Пластическая деформация от места, растущей трещины поглощает энергию, что способствует упрочнению эпоксидной композиции. Состав каучук содержащего компонента представлен компанией «Kaneka Corporation», представляющий собой эпоксидную смолу на основе бисфенола А, в которой

равномерно распределены 25 массовых % каучуковых наночастиц типа «ядро-оболочка» [72].

Для обеспечения лучших свойств, выдаваемых данным модификатором, необходимо добавлять от 15 до 40 массовых %. Данное количество позволяет получать препреги оптимальной липкости при комнатной температуре. При добавлении больше 40 массовых % данного модификатора способствует повышению вязкости связующего и липкости препрега, тем самым, ухудшая качество получаемого препрега.

1.6 Общая характеристика волоконных армирующих наполнителей

Композиционные материалы (КМ) – гетерогенные системы, состоящие из нескольких компонентов – армирующих наполнителей и матриц. Для получения высококачественных конструкционных материалов их армируют волокнистым наполнителем (непрерывным или дискретным). Армирующие волокна отвечают за прочностные и упругие характеристики материала в направлении ориентации волокон. От размера, формы, содержания в композите, зависят механические характеристики. Волокна также влияют на теплопроводность, износостойкость, коэффициент линейного термического расширения и т.д. [85-88].

Композиционные материалы успешно применяются во многих сферах: в аэрокосмической, автомобильной, военно- морской, энергетической и спортивной индустриях, так как по своим свойствам они не уступают или наоборот превышают стандартные металлические решения. Чаще всего в качестве армирующих волокон применяют: углеродное волокно, стекловолокно, арамидное волокно, расположенных в определенном или нескольких направлениях, благодаря этому появилась возможность получить высокопрочные КМ.

От типа разрабатываемого материала производят сложную выборку армирующего волокна, для получения заданных свойств создаваемой конструкции. Основные характеристики армирующих наполнителей для композиционных материалов представлены в таблице 1.6.1. В зависимости от метода переработки разрабатывают и изготавливают различные типы материалов для формования ПКМ. Формы волокнистых наполнителей различны: от нитей и тканей до плетеных

или вязаных преформ. Композиционные материалы волокнистого типа часто изготавливают из армирующих тканей. Эти полотна состоят из нитей основы (продольных) и утка (поперечных) на ткацком станке. Заранее можно понять расположение нитей в наполнителе по их переплетениям в ткани [89-99]. По конструктивному признаку различают материалы с полотняным, сатиновым, саржевым и трикотажным типом переплетения (рисунок 1.6.1).

Таблица 1.6.1 – Основные характеристики армирующих материалов, используемых для изготовления ПКМ

Компоненты армированных пластиков	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Относительное удлинение при растяжении, ε, %	Температура, °С
Стекланные волокна	2,5	2500-5900	70-90	3,6-5,4	580-970 (размягчения)
Углеродные волокна	2,0-2,63	3000-5200	220-550	0,8-1,2	3200 (плавления)
Органические волокна	1,45	2700-5000	120-330	0,9-4,0	150-300
Отвержденная эпоксидная матрица	1,2-1,3	35-110	2,4-4,2	2,0 - 9,0	130-150 (стеклования)

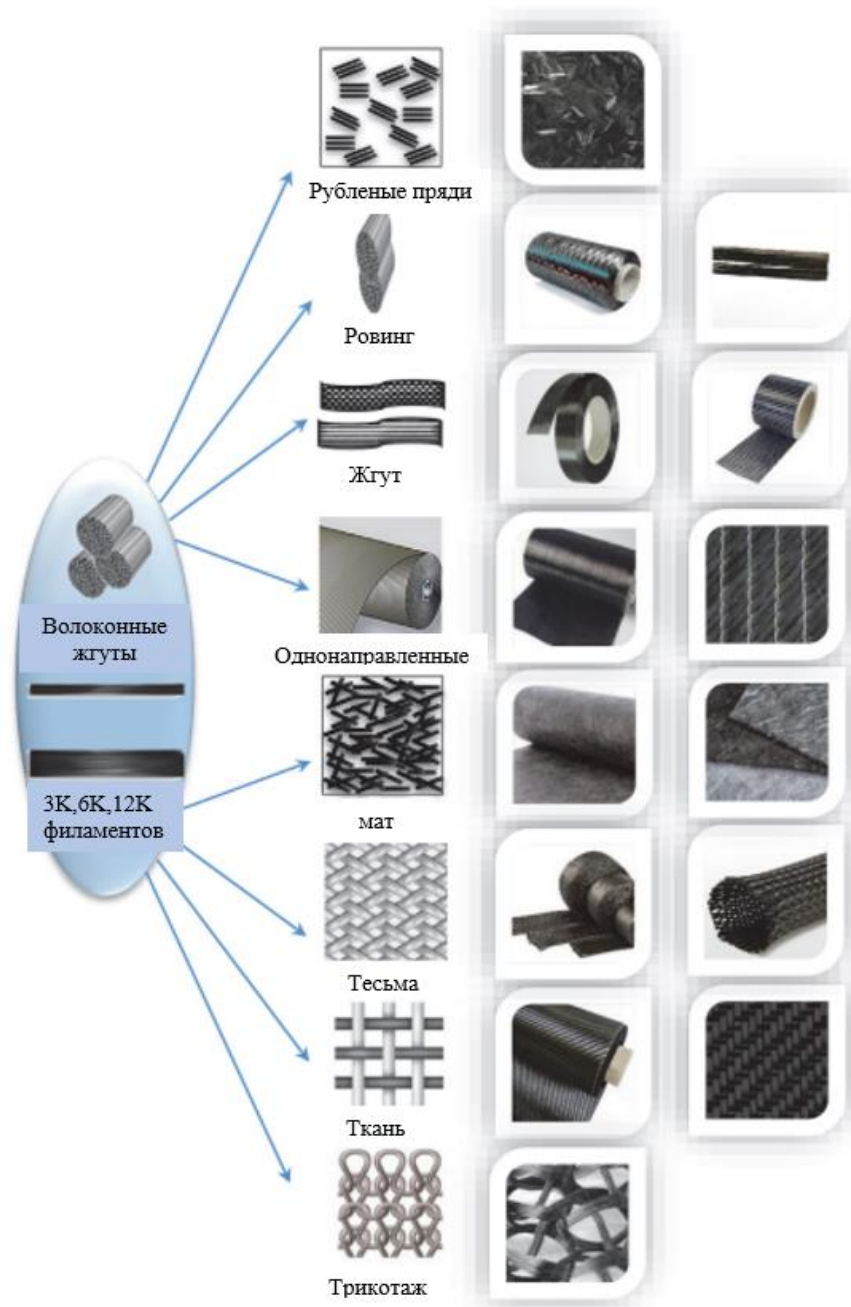


Рисунок 1.6.1 – Основные виды и разновидности волокнистых наполнителей

Ткани обладают высокой технологичностью и удобны при изготовлении крупногабаритных изделий сложной формы [100-105]. В зависимости от вида ткани, создаются разнообразные армирующие структуры, влияющие в определенной степени на свойства композитов на их основе (рисунок 1.6.2)



Рисунок 1.6.2 – Различные формы волокнистых армирующих наполнителей [106]

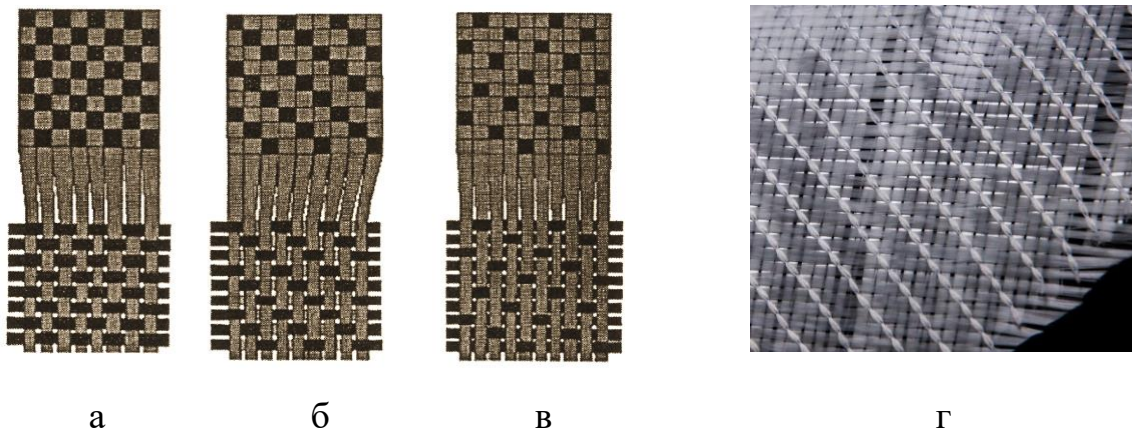


Рисунок 1.6.3 – Типы переплетений: а – полотняное; б – саржевое; в – сатиновое; г – мультиаксиальная ткань [107]

Основные свойства тканей: поверхностная плотность, состав волокна, число нитей на 1 см по основе и утку, толщиной, впитывающей способностью, разрывной нагрузкой, удлинением при разрыве. Для изготовления тканей используют жгуты (стеклянные, углеродные). Благодаря хорошей драпируемости ткани можно регулировать анизотропию свойств КМ. Основные факторы, определяющие вклад волокон в КМ являются:

- исходные механические свойства самих волокон;
- поверхность взаимодействия волокна и полимерного связующего;
- количество волокна в композиционном материале;

- тип плетения волокна (сатин, саржа, мультиаксиальная ткань и др.);
- ориентация волокон в композите.

При создании новых ПКМ с оптимальными прочностными характеристиками необходимо следить за множеством переменных, которые влияют на механические свойства КМ и понимать, как поведет себя материал при различных нагрузках. Даже с приходом моделирования, которое позволяет прогнозировать определенные свойства, механические испытания по-прежнему являются ключевыми.

У разработчиков при изготовлении деталей из армированных ПКМ для обеспечения оптимальных механических свойств и технологических свойств, есть возможность ориентировать волокна под разными углами.

Современные ПКМ помимо усовершенствованной матрицы применяются различные наполнители, обладающие уникальными свойствами, одним из которых является сверхнизкая поверхностная плотность. 100 г/м² уже считается сверхнизкой плотностью. Чаще всего встречаются значения 20-60 г/м². В таблице 1.6.2 представлены типы тонкослойных волокон.

Таблица 1.6.2 – Типы тонкослойных волокон и соответствующей минимальной поверхностной плотности соответствующего препрега [108]

Тип армирующего волокна	Типичная поверхностная плотность веса тонкослойного препрега (г/м ²)	Типичная поверхностная плотность веса толстого препрега (г/м ²)
Углеволокно	15-100	100-450
Стекловолокло	48-150	150-800
Арамидное волокно	20-150	150-500
Кварцевое волокно	30-150	150-300

Технология плетения жгутов — это процесс преобразования круглого жгута из волокон в тонкую плоскую ленту. Например, жгут углеродного волокна 12К высотой 5 мм может быть распределен в однонаправленную ленту шириной 25 мм.

Данная технология открывает широкие возможности для применения:

Автоматизированное производство: такие ленты используются в процессах автоматизированной укладки.

Производство материалов: из них изготавливают тонкие тканые и многослойные нетканые материалы.

Хотя процесс применим к стеклянным, арамидным и полимерным волокнам, именно углеродное волокно является основным для развития этой технологии. Спрос со стороны аэрокосмической, спортивной и других отраслей на более легкие и тонкие композиты стимулирует ее интенсивный рост.

Благодаря плетению можно добиться следующих свойств: регулировать поверхностный вес, сопротивление распространению трещин для улучшения устойчивости к повреждениям. Более прямые линии содержат расплюснутый жгут, в отличие от обычных армирующих волокон, благодаря чему плотность стала более эффективна, улучшилась отделка поверхности.

Главное преимущество тонких слоев в композиционной структуре является возможность на стадии изготовления задавать большее количество ориентаций слоев. Этот факт особенно важен для и без того тонких композитов, в которых можно выбрать только два или три направления ориентации волокон. Например, при использовании тонкослойных препрегов плотностью $37,5 \text{ г/м}^2$ вместо стандартных препрегов плотностью 300 г/м^2 в сэндвич-оболочке толщиной $0,9 \text{ мм}$ позволяет дизайнеру предложить более оптимальные ламинаты, такие как $[0/45/90/45]_3s$ (или более сложные) вместо базовой $[0/+60/-60]$ неравновесной квазиизотропной укладки.

Еще одним преимуществом тонкослойных композитов в положительном размерном эффекте по отношению к уменьшению толщины слоя. После большого числа испытаний был сделан вывод, что тонкослойные материалы включают такие преимущества как: квазиизотропная прочность на растяжение и сжатие, прочность на сжатие после удара, прочность при сдвиге. Различия между толстыми и тонкими материалами в том, что в композитах, где слои тоньше- меньше различий в ориентации напряжений между каждым слоем, тем самым снижается напряжение сдвига между слоями. Технология плетения улучшает однородность

распределения волокон внутри каждого слоя, способствуя однородности свойств и снижению напряжений. У обычных препрегов в отличие от площенных наблюдаются такие дефекты, как: перегибы и изгибы и различия в объеме доле армирующего материала.

Устройство для площения состоит из следующих составных частей: 1 – жгут, 2 – узел размотки, 3 – протяжные валы, 4 – узел расправления, 5 – узел нанесения фиксирующего агента, 6 – узел намотки получаемого площенного жгута, 7 – узел подачи разделительной пленки, 8 – разделительная пленка, 9 – ряды прямых направляющих (рисунок 1.6.3).

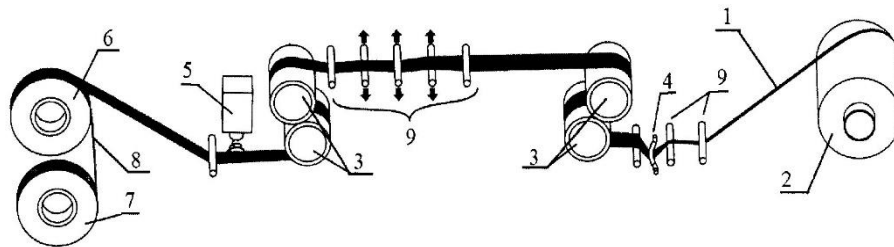


Рисунок 1.6.3 – Устройство для площения жгута волокнистого армирующего материала

Появились тонкослойные композиты в конце 1990-х годов. Тонкими слоями принято считать материалы толщина, которых меньше 100 мкм и поверхностная плотность меньше 100 г/м². Чаще всего эти материалы встречаются с толщиной от 20 до 60 мкм и поверхностной плотностью от 20 до 60 г/м², тогда как стандартные слои встречаются с толщиной примерно 125 мкм и поверхностным весом 125 г/м². Толстые слои начинаются от 200 мкм и поверхностной плотностью 200 г/м². В данный момент рекордом считают углепрепрег, который имеет толщину слоя 20 мкм и поверхностную плотность 15 г/м².

Благодаря тонким слоям можно достичь снижения веса детали до 500 % на единицу исходного армирующего наполнителя. Благодаря технологии «площение» можно регулировать поверхностный вес, сопротивление распространению трещин и другие свойства. Также еще одним отличием площенных жгутов от обычных в том, что у них более прямые нити. Ведущей компанией является «Охеон АВ» основанная в 2003 году, которая выпускает свой материал под торговой маркой

«TeXtreme®». Применение тонких слоев позволяет решить проблему, возникающую при создании тонкостенных изделий из КМ [109, 110]. Композиционные материалы имеют толщину 0,125 ~ 0,250 мм из-за этого приходится ограничивать количество слоев при укладке, для уменьшения расчетной толщины. С увеличением толщины слоя ведет за собой увеличение количества слоев и зоны «перемычки» становятся большими, при этом снижается несущая способность материала, которая влияет на физико-механические свойства материала, а также на его долговечность. Ультратонкие препреги способны решить данную проблему. Его толщина составляет не больше 0,04 мм, он содержит расплощенные волокна с сверхнизкой поверхностной плотностью (≥ 30 г/м²). Технология «площения» дала возможность изготавливать легкие ткани из технологичного углеволокна 12К и 24К. Применение препрегов изготовленного по данной технологии, позволило увеличить количество укладок в соответствии с регулированием толщины конструкции рисунок 1.6.4

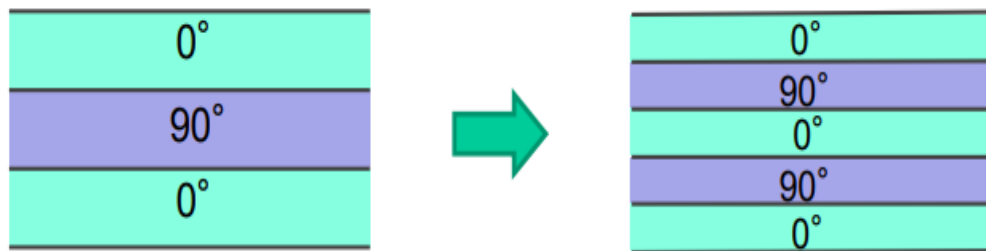


Рисунок 1.6.4 – Регулирование толщины конструкции за счет увеличения укладок
Преимущества КМ изготовленных с применением площеного волокна:

Упаковка более плотная лент и тканей на основе расплощенных жгутов, улучшена пропитка связующим, увеличена прочность при растяжении, лучшая адгезия между нитью и полимерной матрицей за счет увеличения площади контакта между ними, меньшая концентрация напряжений, повышенным показатели прочности на сдвиг и вязкости разрушения.

Зарубежные исследования показали, что снижение толщины композита за счет уменьшения толщины армирующих слоев, приводит к уменьшению образования поперечных микротрещин, а также увеличивает устойчивость к расслоению материала. Микроструктурные исследования образцов ПКМ,

сформированных из однонаправленных лент препрега с плотностью 30 г/м² продемонстрировали лучшую однородность локальных объемных фракций волокон. Микроструктура обычных композитов получается более неоднородной, объясняется это перестройкой волокон и текучестью связующего во время фазы низкой вязкости связующего во время отверждения. У самых тонких слоев микроструктура настолько однородная, что трудно определить границы раздела слоев связующее/ волокнистый наполнитель. Результаты исследований показали, что внедрение тонких слоев повышает сопротивление усталостному разрушению квазиизотропных композитов при циклическом нагружении. Данный эффект достигается за счет подавления процессов расслоения и матричного трещинообразования, что увеличивает общую устойчивость материала к деформациям. Более тонкие слои обладают меньшей скоростью выделения энергии при продвижении трещины, задерживая ее распространение внутри и межламинарных трещинах.

1.7 Гибридные ПКМ

Гибридные полимерные композиты представляют собой матрицу, армированную двумя или более типами наполнителей [111]. Основная задача этих материалов взять лучшие качества от каждого из наполнителей и превзойти их по отдельности. Существует три варианта размещения армирующих волокон при создании гибридных ПКМ: «внутрислойное», «межслойное» и «композитное», «межслойное» используется чаще других, так как реализовать его легче всего. Свойства гибридных ПКМ лучше воспроизведены, благодаря восполнения недостатков одного материала, за счет достоинств другого. Гибридные ПКМ объединяют в себе преимущества различных волокон. При изготовлении гибридного композита чаще всего объединяют высокомодульное волокно для обеспечения жесткости и несущей способности и низкомодульное волокно обеспечивающее устойчивость к повреждениям и снижение стоимости материала. Показатели напряжения – деформация при механической нагрузке определяют так называемый «гибридный эффект», чтобы сравнить гибридные и негибридные.

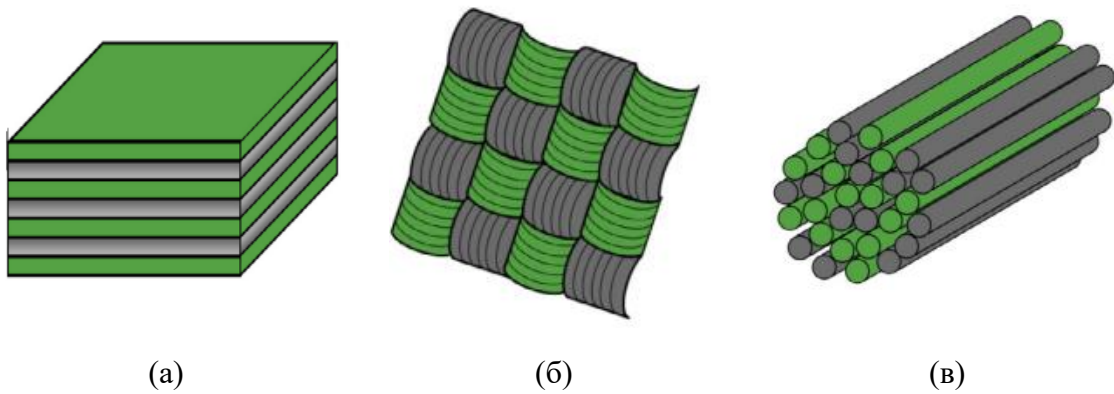


Рисунок 1.7.1 – Примеры волокно-гибридных конфигураций для однонаправленных композитов: а) межслойная (layer-by-layer) степень гибридации, низкая сложность производства; б) внутрислойная (yarn-by-yarn) степень гибридации, средняя сложность производства; в) внутриниточная (fibre-by-fibre) степень гибридации, высокая сложность

Рисунок 1.7.1 а- межслойная конфигурация, слои двух типов волокон накладываются друг на друга. Рисунок 1.7.1 б- внутрислойная конфигурация- два типа волокон смешана внутри слоев. Рисунок 1.7.1 в- внутриниточная конфигурация два типа волокон смешиваются или соединяются на уровне волокон.

Каждый из этих типов распределения наполнителей имеет свои преимущества и недостатки, которые стоит учитывать при проектировании композиции и ожидаемой нагрузки во время эксплуатации. Дисперсию также необходимо учитывать для гибридных композитов, она показывает, как хорошо смешиваются два типа волокон.

2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

В работе использовали – низковязкую смолу на основе бисфенола А и относительно высоковязкую смолу на основе тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана. В роли отвердителей использовались 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС) и латентный отвердитель (ДЦДА). Каучуковые и термопластичные компоненты использовались в качестве модификатора. В роли каучуков выступали – линейный каучук и капсулированный, в качестве термопластов – различные марки полисульфононов.

2.1.1 Смола эпоксидная NPEL-127

Низковязкая смола на основе бисфенола А, выступала в качестве первого компонента эпоксидного связующего. Данная смола, прозрачная без видимых механических включений, обладает повышенными свойствами по прочности, теплостойкости, химической стойкостью, но достаточно хрупкая (таблица 2.1.1.1, рисунок 2.1.1.1). Обладает повышенной совместимостью с угле-, стекло-, арамидными волокнами.

Таблица 2.1.1.1 – Основные свойства NPEL-127

Физическое состояние	жидкость
Вес эпоксидного эквивалента, г/экв	176~184
Цветность (по Гарднеру), не более	1,0
Температура вспышки, °С	не менее 150
Вязкость, сПз (при 25°С)	8000~11000
Содержание гидролизованного хлора (ppm), не более	30000
Плотность, г/см ³ (25 °С)	1,16

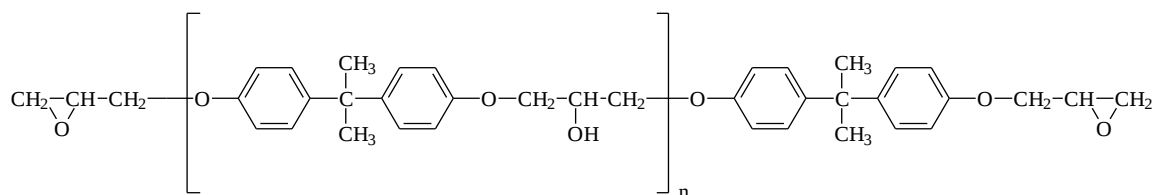


Рисунок 2.1.1.1 – Структурная формула смолы на основе бисфенола А

2.1.2 Смола эпоксидная ЭМДА

Высоковязкая тетрафункциональная смола ЭМДА была выбрана второй смолой в составе связующего (рисунок 2.1.2.1). Это эпоксидная смола, представляющая собой вязкую жидкость от желтого до темно-коричневого цвета, эпоксиматериалы на ее основе получают повышенные эксплуатационные характеристики: высокие прочностные показатели, очень хорошую термостойкость и термостабильность (таблица 2.1.2.1). Процесс отверждения активируют активные аминные группы, которые повышают реакционную способность. Это приводит к более низким значениям температур отверждения в сравнении со смолами на основе бисфенола А. Для получения связующих с повышенной прочностью и высокими термомеханическими характеристиками, смолу ЭМДА используют в комбинации с другими эпоксидными смолами.

Эпоксидную смолу на основе тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана торговой марки ЭМДА активно применяют, если необходимо достичь повышенные ударопрочные характеристики

Таблица 2.1.2.1 – Основные свойства эпоксидной смолы ЭМДА

Торговая марка эпоксидной смолы, производитель	Эпоксидная эквивалентная масса, г/экв	Динамическая вязкость при 50 °С, η , мПа·с	Описание
ЭМДА, ООО Предприятие «Дорос»	116– 125	4000– 7000	Вязкая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета

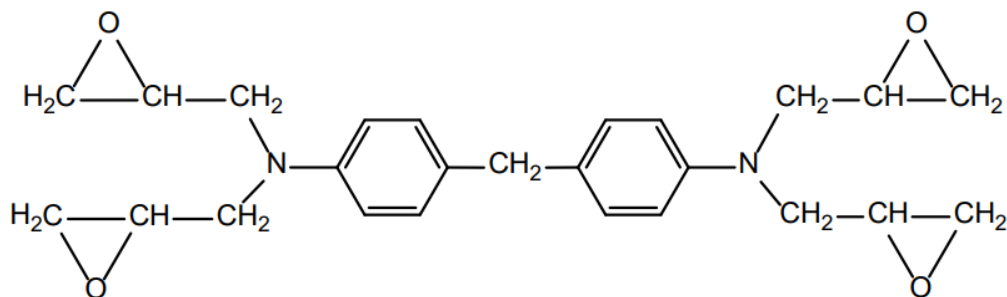


Рисунок 2.1.2.1 – Структурная формула тетраэпоксиддиаминодифенилметана

2.1.3 Эпоксिनвоалачная смола УП-643

Является смолой, обладающей высокой функциональностью в сравнении с эпоксидными смолами (Npel-127). Повышенная функциональность обеспечивает высокую теплостойкость, химическую стойкость, исключительную жесткость и стойкость к агрессивным средам. Смола УП-643 содержит 2 и более эпоксидные группы на одну молекулу. Физико-химические характеристики эпоксिनвоалачной смолы УП-643 представлены в таблице 2.1.3.1.

Таблица 2.1.3.1 – Физико-химические характеристики эпоксिनвоалачной смолы УП-643

Показатель	Значение
Внешний вид	Высоковязкий продукт от бесцветного до коричневого цвета
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	22,0
Динамическая вязкость (η) при 50°C, Па·с, не более	90
Массовая доля летучих веществ, % не более	0,5

2.1.4 Эпоксिनвоалачная смола ЭН-6

Эпоксिनвоалачная смола, которая отличается от обычных эпоксидных смол (например, ЭД-20 или NPEL-127) более высокой функциональностью. Она создана для получения материалов с повышенной тепло- и химической стойкостью. ЭН-6 относится к твердым смолам, температура размягчения не ниже 40 °С.

Смола ЭН-6 является продуктом конденсации эпихлоргидрина с новоалачной фенолформальдегидной смолой СФ-0113. Физико-химические характеристики эпоксिनвоалачной смолы ЭН-6 представлены в таблице 2.1.4.1.

Таблица 2.1.4.1 – Физико-химические характеристики эпоксинавалачной смолы ЭН-6

Показатель	Значение
Внешний вид	Твердый продукт от желтого до коричневого цвета
Количество эпоксидных групп, %	$\geq 18,0$
Температура размягчения, °С (метод кольца и шара)	≥ 40
Массовая доля летучих веществ, %	$\geq 0,7$

2.1.5 Хлорсодержащая эпоксидная смола ЭХД

ЭХД- хлорсодержащая эпоксидная смола. Ее особенность в том, что она обладает пониженной горючестью и способностью к самозатуханию, благодаря наличию атома хлора в структуре. Чаще всего данную смолу применяют для создания ПКМ с повышенными требованиями по пожаробезопасности. Физико-химические характеристики хлорсодержащей эпоксидной смолы ЭХД представлены в таблице 2.1.5.1.

Таблица 2.1.5.1 – Физико-химические характеристики хлорсодержащей эпоксидной смолы ЭХД

Показатель	Значение
Внешний вид	Высоковязкая жидкость от бесцветного до коричневого цвета
Массовая доля эпоксидных групп	26,2 – 30,0
Температура размягчения, °С, не ниже (метод кольца и шара)	40
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,0
Динамическая вязкость (η) при 50°С, Па·с	высший сорт: $\leq 7,0$ первый сорт: $\leq 12,5$ по ТУ 2225-711: $\leq 14,0$

2.1.6 Полисульфон ПСК-1

В роли термопластичного модификатора в работе выступали различные марки полисульфонов. Физико-химические характеристики ПСК-1 представлены в таблице 2.1.6.1.

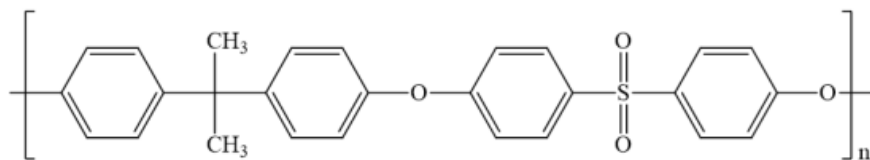


Рисунок 2.1.6.1 – Структура ПСК-1

Таблица 2.1.6.1 – Физико-химические характеристики полисульфона ПСК-1

Показатель	Значение
Вид, цвет	Порошок от белого до кремового цвета
Число вязкости, мл/г	37,0–46,5
Температура стеклования, °С, не менее	180
Массовая доля летучих, %, не более	0,4
Массовая доля ионов хлора в водной вытяжке, %, не более	0,01
Растворимость в эпоксидной смоле ЭД-20	Полная
Гарантийный срок хранения	12 месяцев

2.1.7 Полисульфон ПСФФ-30

Полисульфон порошкообразный клеевой ПСФФ-30 представляет собой сополимер, содержащий фрагменты фенолфталеина (рисунок 2.1.7.1). Физико-химические характеристики полисульфона ПСФФ-30 представлены в таблице 2.1.7.1.

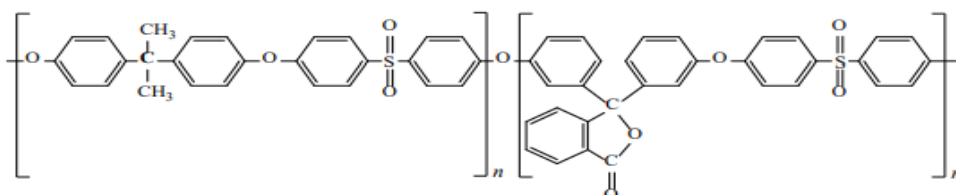


Рисунок 2.1.7.1 – Структура ПСФФ-30

Таблица 2.1.7.1 – Физико-химические характеристики полисульфона ПСФФ-30

Применение	Изготовление пленочного клея и модифицированных связующих для композиционных материалов
Вид, цвет	Порошок от белого до кремового цвета
Логарифмическое число вязкости, мл/г	37,0–45,0
Растворимость в смоле ЭД-20	Полная
рН водной вытяжки	6,4–7,5
Массовая доля ионов хлора в водной вытяжке, %	0,010
Массовая доля летучих, %	2
Температура стеклования, °С	≥ 210

2.1.8 Полисульфон ПСФФ-70К

Порошкообразный клеевой полисульфон ПСФФ-70К, получают при взаимодействии дифенилолпропана и фенолфталеина с 4,4 дихлордифенилсульфоном по реакции поликонденсации (таблица 2.1.8.1).

Таблица 2.1.8.1 – Основные свойства полисульфона ПСФФ-70

Применение	Связующее для изготовления композиционных материалов
Вид, цвет	Порошок от белого до кремового цвета
Число вязкости, мл/г	37,0–45,0
Температура стеклования, °С не менее	230
Массовая доля летучих, %	2,0
рН водной вытяжки	6,4–7,5
Массовая доля ионов хлора в водной вытяжке, %	0,01
Растворимость в эпоксидной смоле ЭД-20	Полная

2.1.9 Полисульфон ПСК-2

Порошкообразный клеевой полисульфон марки ПСК-2 получают при взаимодействии дихлордифенилсульфона с дифенилпропаном (рисунок 2.1.9.1.). Физико-химические характеристики полисульфона ПСК-2 представлены в таблице 2.1.9.1.

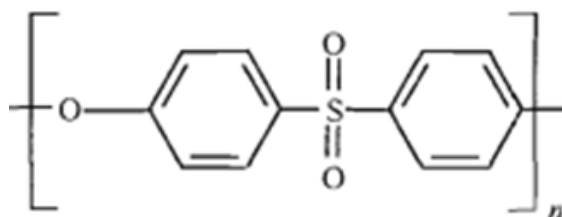


Рисунок 2.1.9.1 – Структура ПСК-2

Таблица 2.1.9.1 – Характеристики полисульфона ПСК-2

Внешний вид	Бело-кремовый порошок
Логарифмическое число вязкости, мл/г	27,0-32,0
Растворимость в смоле ЭД-20	Полная
рН водной вытяжки	6,4-7,5
Массовая доля ионов хлора в водной вытяжке, % не более	0,01

2.2 Эпоксидная смола Kane Ace MX-125

Также кроме полисульфонов добавляли каучуки с целью получения синергии свойств. В роли каучуков выступали бутадиен-стирольный каучук в полиметакрилатной оболочке и линейный каучук СКН-30 КТРА

MX-125 – вязкая мутная жидкость белого цвета. Данная смола является отличным модификатором ударной прочности, благодаря своему составу. Состав представляет собой эпоксидную смолу на основе бисфенола А, в которой равномерно распределены 25 масс. % каучуковых наночастиц типа «ядро-оболочка». Физико-химические характеристики выбранного каучук- содержащего модификатора представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики каучук-содержащего модификатора марки Kane Ace MX-125

Показатель	Фактические характеристики
Состав компонента	Концентрат, состоящий из 25 масс. % частиц бутадиен-стирольного каучука, диспергированного в эпоксидной смоле на основе бисфенола А
Внешний вид	Вязкая мутная жидкость белого цвета
Эпоксидный эквивалентная масса, г/экв	243
Динамическая вязкость (η) при температуре 50 °С, Па·с	5,5

Чаще всего оптимальное содержание аддукта каучука, составляет от 15 масс. % до 40 масс. %, так как именно при таком соотношении удастся достойно увеличить ударно-прочностные характеристики, при этом достичь приемлемую липкость создаваемых препрегов при комнатной температуре, что дает возможность им прилипать к другим материалам, таким как соты, к другим слоям препрега.

Также можно улучшить вязкость разрушения формируемого композитного материала, путем увеличения количества каучук-содержащего компонента типа «ядро-оболочка», но, если добавляемое количество слишком велико, качество препрега ухудшается из-за значительного увеличения вязкости матричного связующего и липкости препрега.

2.2.1 Линейный каучук марки СКН-30 КТРА

Жидкий карбоксилсодержащий каучук. Он содержит карбоксильные групп, благодаря которым повышается его реакционная способность. Эти группы выполняют роль активационных центров для реакции сшивания. Данный каучук обладает: низкой молекулярной массой, короткими молекулами, что придает ему текучесть. Основные характеристики линейного каучука представлены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1 – Физико-химические характеристики линейного каучука марки СКН-30 КТРА

Показатель	Фактические характеристики
Динамическая вязкость при 50°C, Па*с	65-115
Потеря массы при сушке, %, не более	1,0
Содержание золы, %, не более	0,5
Плотность при 20°C, г/см ³	0,94-0,98
Молекулярная масса	3000-5000

2.2.2 Ароматический аминный отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон

В качестве отвердителя был выбран 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС) структурная формула приведена на рисунке 2.2.2.1, основные свойства представлены в таблице 2.2.2.1

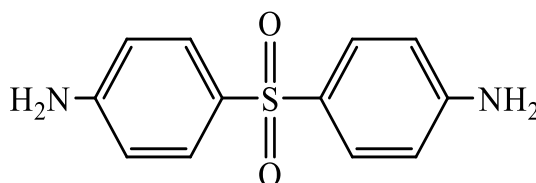


Рисунок 2.2.2.1 Структурная формула 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДДС)

Таблица 2.2.2.1 Физико-химические характеристики отвердителя ДДС [38]

Показатель	Фактические характеристики
Внешний вид	Кристаллический порошок от белого до кремового цвета
Температура плавления, °C	176-185
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,0
Содержание влаги, %, не более	0,15
Содержание частиц величиной менее 50 мкм, %, не менее	99,0
Н -эквивалент, г/экв.	62
Насыпная плотность при температуре 20°C, г/см ³	1,3
Температура возгорания, °C, более	200

ДДС – кристаллический порошок от белого до кремового цвета. Является ароматическим аминным отвердителем, способным формировать полимерные структуры с повышенной прочностью и термостойкостью. Они часто используются в качестве отвердителей эпоксидных смол в составе связующих для получения изделий из ПКМ по препреговой технологии.

Преимущества ДДС: растворимость в органических растворителях, возможность легко совмещаться при нагревании (105 – 110 °С) с эпоксидными смолами. При отверждении ДДС эпоксидных олигомеров в образовавшемся полимере формируются не только линейные или слаборазветвленные структуры, но и образуются сетчатые блоки, что приводит к повышению термостойкости эпоксиаминных изделий с повышенными физико-механическими характеристиками и высокой адгезией.

2.2.3 Углеродное волокно

В качестве армирующего наполнителя было выбрано углеволокно, производства АО «Юматекс» для изготовления однонаправленного UD-препрега. Углеродное волокно UMT49S-12K – это волокно на основе полиакрилонитрильного прекурсора обладает повышенной прочностью и модулем упругости при растяжении.

Свойства угленаполнителя представлены в таблице 2.2.3.1

Таблица 2.2.3.1 – Свойства углеволокна марки UMT49S-12K

Показатель	Значение
Линейная плотность волокна, текс	747-793
Плотность волокна, г/см ³	1,75-1,81
Массовая доля аппрета на волокне, %	1,0-1,81
Прочность при растяжении комплексной нити в микропластике, ГПа	≥4,9
Модуль упругости при растяжении комплексной нити в микропластике, ГПа	250-280
Удлинение при разрыве комплексной нити в микропластике, %	≥1,7
Крутка, кр/м	Некрученное

2.2.4 Стеклонаполнитель

В качестве стеклонаполнителя выбрана стеклоткань марки Э1-30Пиз стеклянных крученых комплексных нитей полотняного переплетения на основе алюмоборосиликатного стекла. Данная стеклоткань обладает необходимым уровнем физико-механических свойств, включая сверхнизкую поверхностную плотность. Свойства данной стеклоткани представлены в таблице 2.2.4.1

Таблица 2.2.4.1 – Свойства стеклоткани марки Э1-30П

Показатель	Значение
Разрывная нагрузка по утку, Н (кгс)	117 (12)
Разрывная нагрузка по основе, Н (кгс)	147 (15)
Диапазон рабочих температур, $T_{\text{раб}}$, °C	от –200 °C до +350
Поверхностная плотность, г/м ²	30
Замасливатель	Парафиновая эмульсия
Ширина, см	90-103
Толщина, мм	0,03

2.2.5 Арамидная ткань

В качестве органического волокна было выбрана арамидная ткань марки НТ-AFF-36, производства Kevlar, свойства которого представлены в таблице 2.2.5.1

Таблица 2.2.5.1 – Свойства арамидного волокна марки AF 36

Показатель	Значение
Поверхностная плотность, г/м ²	36
Переплетение	полотняное (plain)
Основа	Kevlar® 49 22 tex, 8 нитей/см
Уток	Kevlar® 49 22 tex, 8 нитей/см
Ширина, см	100

2.3. Методики синтеза

2.3.1 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего

В реактор добавляют смолы при постоянном перемешивании доводят температуру до 100 °С. Далее не выключая перемешивания к смолам постепенно добавляют микронизированный 4,4'-диаминодифенилсульфон. При этом устанавливают интенсивное перемешивание магнитной мешалки 500 об/мин. Полученную смесь оставляют перемешиваться в течение 45 мин до полной гомогенизации. Далее уменьшали температуру до 80 °С и добавляли поочередно латентный отвердитель – дициандиамид и ускоритель – несимметрично замещенную мочевины и перемешивали в течении 15 минут после введения каждого компонента.

2.3.2 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего, модифицированного эпоксидной смолой, содержащей 25 масс. % капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке

В реактор добавляют смолы и эпоксидную смолу, содержащую 25 масс. % капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке при постоянном перемешивании доводят температуру до 100 °С. Далее не выключая перемешивания к смолам постепенно добавляют микронизированный 4,4'-диаминодифенилсульфон. При этом устанавливают интенсивное перемешивание магнитной мешалки 500 об/мин. Полученную смесь оставляют перемешиваться в течение 45 мин до полной гомогенизации [112]. Далее уменьшали температуру до 80 °С и добавляли поочередно латентный отвердитель дициандиамид и ускоритель – несимметрично замещенную мочевины – и перемешивали в течении 15 минут после добавления каждого компонента.

2.3.3 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего, модифицированного линейным каучуком

В реактор добавляют смолы и линейный каучук [113] при постоянном перемешивании доводят температуру до 100 °С. Не выключая перемешивание постепенно добавляют микронизированный 4,4'-диаминодифенилсульфон. При

этом устанавливают интенсивное перемешивание магнитной мешалки 500 об/мин. Полученную смесь оставляют перемешиваться в течение 45 мин до полной гомогенизации [112]. Далее уменьшали температуру до 80 °С и добавляли поочередно латентный отвердитель дициандиамид и ускоритель – несимметрично замещенную мочевины – и перемешивали в течении 15 минут после добавления каждого компонента.

2.3.4 Синтез экспериментальных композиций эпоксидного препрегового связующего, модифицированного полисульфонами

В реактор добавляют смолы и линейный каучук при постоянном перемешивании доводят температуру до 140 °С. Не выключая перемешивание небольшими порциями в реактор вводят полисульфон. Увеличивают обороты мешалки до 500 об/мин и выдерживают смесь в течение получаса. Затем добавляют микронизированный 4,4'-диаминодифенилсульфон понижают температуру до 100 °С и выдерживают смесь в течение получаса. Далее уменьшали температуру до 80°С и добавляли поочередно латентный отвердитель дициандиамид и ускоритель несимметрично замещенную мочевины и перемешивали в течении 15 минут после добавления каждого компонента.

2.4. Методы исследования

2.4.1. Реокинетическое исследование процесса отверждения

Вязкость в процессе отверждения (до гелеобразования) измеряли на ротационном вискозиметре (система «плоскость-плоскость»). Экспериментальную композицию эпоксидного связующего исследовали в изотермическом режиме при температурах 100-120 °С. После смешения с отвердителем образец помещали на измерительную поверхность и фиксировали вязкость.

2.4.2. Калориметрическое исследование процесса отверждения

Для определения реакционной способности и степени отверждения эпоксидного связующего использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения выполняли по ГОСТ Р 56755 в интервале температур от 0 до 300 °С при скорости нагрева 10 °С/минуту в атмосфере азота.

Суть метода – регистрация скорости теплового потока (dQ/dt) к образцу, находящемуся в контролируемой газовой среде. Отверждение эпоксидных смол аминными отвердителями является экзотермическим процессом, который можно легко контролировать с помощью ДСК. В зависимости от температур начала и окончания реакций выбирают оптимально температурный режим отверждения.

Объектами исследования процесса отверждения выступали образцы неотвержденного связующего. Для всех измерений масса образца составляла 3-5 мг.

2.4.3. Динамический механический анализ

Методом ДМА определяли термомеханические свойства (T_g) связующего, отвержденных по разным температурно-временным режимам. Анализ проводили на динамическом механическом анализаторе по ГОСТ Р 57739. С помощью ДМА определяли зависимость модуля упругости и тангенса угла механических потерь. Далее определяли температуру стеклования по полученным кривым. Готовили отливки связующего, делали профподготовку и проводили испытание.

Определение прочностных характеристик

2.4.4. Определение прочности при изгибе

По ГОСТ 4648-2014 испытывали образцы отвержденных связующих для определения прочностных характеристик на изгиб.

Суть метода состоит в следующем: образец в виде плоской прямоугольной пластины помещают на две опоры и нагружают до тех пор, пока не наступит максимально допустимая нагрузка (разрушение).

$$\sigma = \frac{3F_{max} * L}{2 * B * h^2} \quad (2.4.4.1.)$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;
 L – пролет между опорами, мм; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм.

2.4.5. Определение прочности при сдвиге

По ГОСТ 32659-2014 определяли прочность при сдвиге. Формовали плиты ПКМ и при помощи станка с числовым программным управлением получали

образцы необходимой геометрии. Подбирали правильное расстояние между опорами в соответствие с геометрией образцов. Фиксировали образец между опорами и производили нагружение образца до момента его разрушения. Полученные результаты нагрузки подставляли в формулу (2.4.5.1) для расчета прочности.

$$\tau = \frac{3 * F}{4 * b * h} \quad (2.4.5.1.)$$

где F – нагрузка, Н; b – ширина образца в его середине, мм; h – толщина образца в его середине, мм.

2.4.6. Определение прочности при растяжении

Прочность при растяжении исследовали по ГОСТ Р 56785. Суть метода заключается в следующем: измеряли образец (толщина и ширина) по трем точкам. После заносили полученные результаты измерений в программу и начинали фиксировать образец между двумя траверсами с определенным усилием и правильным расстоянием упоров. Далее нагружали образец до тех пор, пока он не разрушится и производили анализ разрушения, если испытание корректно, то полученные результаты по усилию вставляли в формулу 2.4.6.1

$$\sigma_B = \frac{P_{max}}{b * h} \quad (2.4.6.1.)$$

где P_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца.

2.4.7. Метод испытания на сжатие после удара

В данной работе прочность при растяжении образцов ПКМ определяли в соответствии с ГОСТ Р 33495-2015 на испытательной машине ИР 5201-100 ПС. Сущность метода заключается в том, что образец до испытания на сжатие подвергают удару при помощи копра, а затем образец с ударным повреждением устанавливают для испытания на сжатие после удара.

$$\sigma_B^{СПУ} = \frac{P_{maxmax}^{СПУ}}{b * h} \quad (2.4.7.1.)$$

где $P_{maxmax}^{СПУ}$ – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца.

2.4.8. Определение вязкости разрушения и скорости высвобождения энергии (трещиностойкость)

На испытательной машине с датчиком усилия (1 кН), так как он позволяет достаточно точно фиксировать усилие, определяли показатели по трещиностойкости.

Метод предназначен для описания вязкости разрушения ПКМ через определение критического коэффициента интенсивности напряжений. K_{IC} , и энергии на единицу площади поверхности трещины или критической скорости высвобождения энергии деформации. G_{IC} , в момент формирования трещины.

Определение вязкости разрушения и скорости высвобождения энергии отвержденного образца связующего начинается с изготовления образцов правильной геометрии. Ширина образца W должна быть в два раза больше толщины B . Длина трещины a выбирается таким образом, чтобы выполнялось условие $0,45 < a/w < 0,55$. Затем выполняют надрез в образце путем механической обработки.

Порядок действия подготовки образцов следующий: а) образцы с помощью шлифовальной машины подгоняются к правильной форме. б) выполняют надрез в середине образца, глубина в) провоцируют образование трещины с помощью маленького лезвия путем нанесения небольших надрезов, предварительно, смотря через микроскоп

Данный метод испытания проводят либо внецентренным растяжением, либо трехточечным изгибом.

2.4.9 Метод определения механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке

Метод основан на исследовании упруго- прочностных характеристик образца ПКМ при сжимающей нагрузке. Образец изготавливался и испытывался в соответствии с ГОСТ Р 56812- 2015. Исследование проводилось на испытательной машине марки ИР 5201-100 ПС. Брали плоские прямоугольные образцы и зажимали в специальной оснастке, затем прикладывали нагрузку, пока образец не

достигнет максимального усилия и не разрушится. Полученные результат подставляют в формулу 2.4.9.1 для расчета прочности.

$$\sigma_B^c = \frac{P_{max}}{b * h} \quad (2.4.9.1)$$

Где P_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца.

3 Обсуждение результатов

3.1 Подбор смол для разработки эпоксидного связующего

Смолы, применяющиеся в составе препреговых связующих, подходящих для пропитки стекло-, углеродных и арамидных волокон, должны обеспечивать баланс реологических, физико- механических и технологических свойств и иметь повышенную совместимость с наполнителем. При отверждении такие связующие должны обладать достаточной текучестью при температурах формования и иметь узкий экзотермический пик. Важным параметром является время, при котором связующее находится в жидком состоянии для обеспечения хорошей смачиваемости наполнителя связующим.

Для получения нового связующего были выбраны различные смолы: эпоксидная диановая смола марки NPEL-127, галогеносодержащая эпоксидная смола марки ЭХД, эпокси-новолачная смола марки УП-643, тетрафункциональная азотсодержащая смола марки ЭМДА, эпоксидная новолачная смола марки ЭН-6. Подбор смоляной составляющей проводили на основании результатов кинетических, термомеханических и физико- механических исследований, отвержденных смол. Выбранные смолы подвергались отверждению, используя в качестве отвердителя ароматический аминный отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (таблица 3.1.1).

Таблица 3.1.1 – Экспериментальные составы смоляной составляющей

Тип смолы	Количество смолы, м.ч.	Количество отвердителя (ДДС), м.ч.
NPEL-127	75	25
ЭХД	75	25
УП-643	75	25
ЭМДА	65	35
ЭН-6	75	25

Исследованы кинетические параметры процесса отверждения в зависимости от типа смол методом дифференциально сканирующей калориметрии (рисунок 3.1.1).

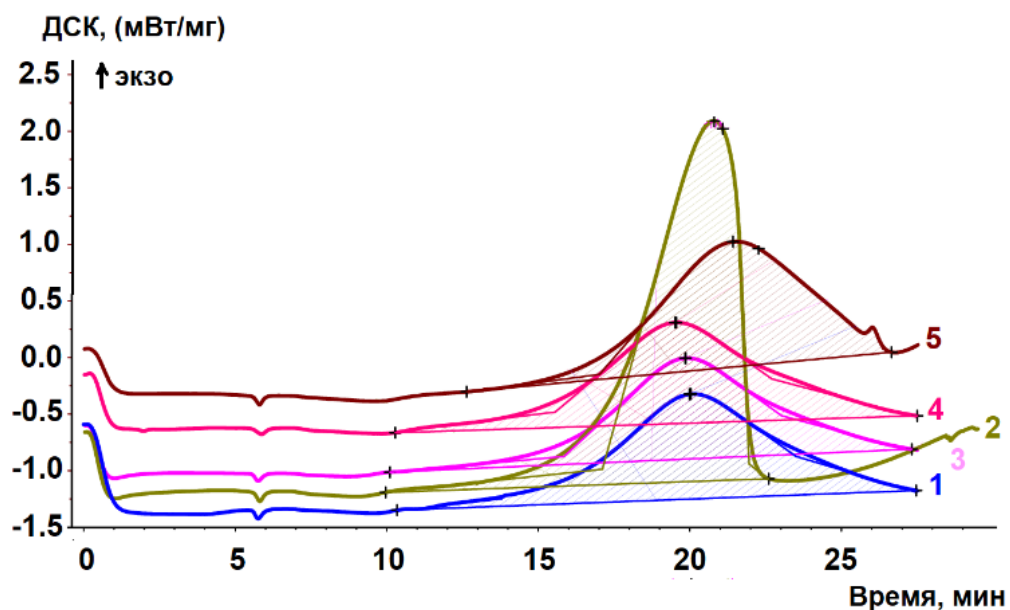


Рисунок 3.1.1 – ДСК кривые отверждения композиций: 1) NPEL-127+ ДДС; 2) ЭХД+ ДДС; 3) УП-643+ ДДС; 4) ЭМДА+ ДДС; 5) ЭН-6+ ДДС

Тепловой эффект (ΔH) реакции находится в диапазоне 358 ± 30 Дж/г. Температура начала реакции для разных типов смол отличается, что вызвано разным содержанием реакционноспособных функциональных групп. Минимальное значение температуры начала реакции наблюдаются для композиции на основе эпоксидиановой смолы NPEL-127, которая содержит меньшее количество функциональных групп в сравнении с остальными, а наибольшее – для смол ЭХД и ЭМДА. Таким образом тепловой эффект реакции отверждения смолы NPEL-127 имеет минимальное значение (таблица 3.1.2).

Таблица 3.1.2 – Тепловой эффект реакции отверждения смол

Экспериментальная композиция	Тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г	Температурный интервал пика ДСК, °С		
		T_H	T_M	T_K
NPEL-127+ ДДС	351,5	163	225	260
ЭХД+ ДДС	378,3	195	239	289
УП-643+ ДДС	348,5	181	221	252
ЭМДА+ ДДС	564,6	196	233	245
ЭН-6+ ДДС	323,9	183	224	256

Технологичность связующего- является одной из важных характеристик, определяющая, насколько легко можно переработать материал в изделие. Подбор смол осуществлялся исходя из их технологичности (рисунок 3.1.2). Как и

ожидалось Npel-127+ДДС обладает самой низкой минимальной вязкостью при температуре 100 °С, что обеспечивает отличное смачивание сверхлегких тканей. ЭМДА+ДДС – обладает резким увеличением профиля вязкости. Повышение температуры приводит к значительному снижению вязкости, однако при достижении минимума температуры, вязкость резко увеличивается, что приводит к технологическим ограничениям в эксплуатации связующего на основе данной смолы. Несмотря на это ЭМДА+ДДС характеризуется высокими прочностными свойствами. ЭХД+ДДС-показывает двухступенчатое отверждение. Вязкость немного больше, чем у Npel-127, что дает баланс между прочностью и термостойкостью. Однако наличие атомов хлора в структуре ограничивает применение данной смолы в нашем связующем. УП-643+ДДС и ЭН-6+ДДС эпокси-новолачные смолы, обладающие самым узким технологическим окном и высокой вязкостью, что затрудняет использование их в качестве основы для связующего.

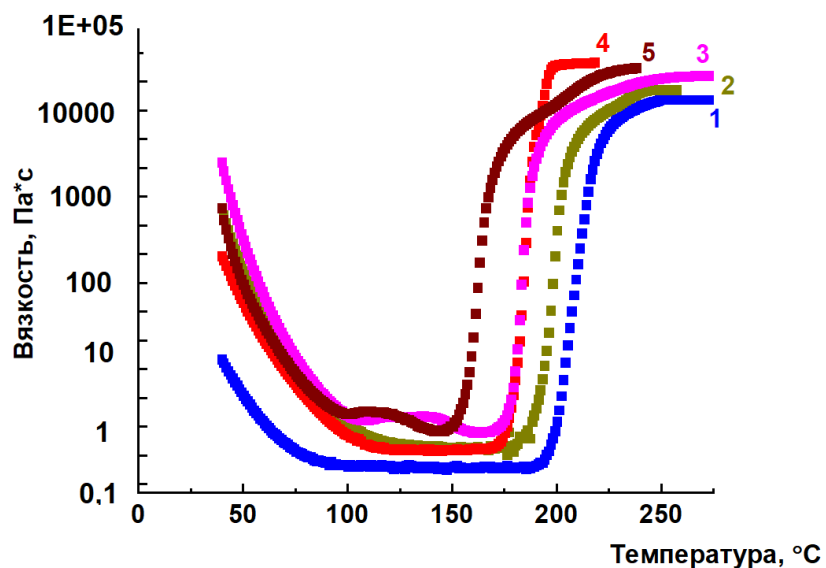


Рисунок 3.1.2 – Зависимость вязкости от температуры: 1) NPEL-127+ ДДС; 2) ЭХД+ ДДС; 3) УП-643+ ДДС; 4) ЭМДА+ ДДС; 5) ЭН-6+ ДДС

Наибольшее значение температуры стеклования имеют смолы с повышенной функциональностью (ЭХД и ЭМДА) (таблица 3.1.3). Наименьшее для эпоксидиановой смолы NPEL-127. Наличие в структуре ЭХД атомов хлора ограничивает ее масштабное применение в качестве матричной основы ввиду повышенного класса опасности.

Таблица 3.1.3 – Термомеханические и физико-механические характеристики смол, отвержденных ДДС

№ п/п	Композиция	Тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г	Температура стеклования, T_g , °C	Прочность при изгибе, σ , МПа
1	NPEL-127+ ДДС	351,5	185	59,2
2	ЭХД+ ДДС	378,3	243	30,6
3	УП-643+ ДДС	348,5	207	30,9
4	ЭМДА+ ДДС	664,6	231	34,8
5	ЭН-6+ ДДС	323,9	210	96,9

На основании проведенных исследований для разработки связующего, применяемого в сверхлёгких ПКМ и энергоэффективности процесса полимеризации были выбраны смолы NPEL-127 и ЭМДА.

Совмещая дифункциональные и полифункциональные низкомолекулярные олигомеры при определенных соотношениях, можно получить связующие, которые обладают достаточной текучестью при безопасных температурах, когда еще нет активного взаимодействия с отверждающими агентами и обеспечивают хорошую пропитку волокнистого армирующего наполнителя, а также оптимальную гибкость и липкость препрегов для успешной выкладки при температурах производства, с хорошим контролем вязкости для эффективной переработки в высококачественные ПКМ [114-118].

Линейная эпоксидная смола NPEL-127 имеет эпоксидные концевые группы, связанные с ароматическим ядром через подвижную алифатическую цепь. Благодаря такому строению обеспечивается высокая прочность связующего. Добавление тетрафункциональной смолы служит для улучшения термомеханических свойств готовой композиции. Использование двух типов смол, имеющих различные физико-химические и реологические свойства, позволяет добиться контроля над регулированием конечных свойств композиции, пригодной для разработки препрегового эпоксидного связующего. Помимо этого, применение выбранных эпоксидных смол позволит задать оптимальные значения вязкости,

липкости, текучести связующего для обеспечения лучшей пропитки пакета связующим и придать готовому изделию высокие прочностные свойства.

3.2 Подбор отверждающей системы

Для отверждения эпоксидных смол широко используются высокотемпературные отвердители, такие как диаминодифенилсульфон (ДДС) и дициандиамид (ДЦДА). Они обладают низкой реакционной способностью и высокой стабильностью при хранении при комнатной температуре. Несмотря на свои преимущества, эти отвердители требуют повышенных температур для инициирования процесса отверждения. Для решения проблемы высоких температур отверждения часто используют высокоэффективные ускорители. Мочевина и ее производные являются эффективными промоторами сшивания, способствуя кинетике образования сетчатых структур, без уменьшения количества концевых эпоксидных групп. Однако необходимо тщательно подбирать рецептуру, так как более высокие чем рекомендуемые, количества ускорителя могут влиять на долговременные механические и физические свойства.

В качестве отвердителей были выбраны ДДС и латентный отвердитель ДЦДА. Температура начала реакции отверждения изменяется в зависимости от того в каком виде и соотношении отвердитель вводится в смолу (таблица 3.2.1). ДДС может быть введен в состав смолы в чистом виде, в виде пасты ДЦДА с ускорителем, содержащей несимметрично замещенную мочевину и в виде комбинации пасты ДЦДА с ускорителем и чистым ДДС.

Таблица 3.2.1 – Составы связующих с выбранными отвердителями

Отверждающая система	Содержание ДДС в отверждающей системе, масс. %	Содержание ДЦДА в отверждающей системе, масс. %
ДДС	40	
Паста ДЦДА с ускорителем	-	10
Паста ДЦДА с ускорителем + ДДС	25	10

Добавление пасты ускорителя, содержащей несимметрично замещенную мочевины, способствует ускорению начала реакции и обеспечивает энергоэффективность процесса (рисунок 3.2.1), в сравнении с использованием одного лишь ДДС в чистом виде.

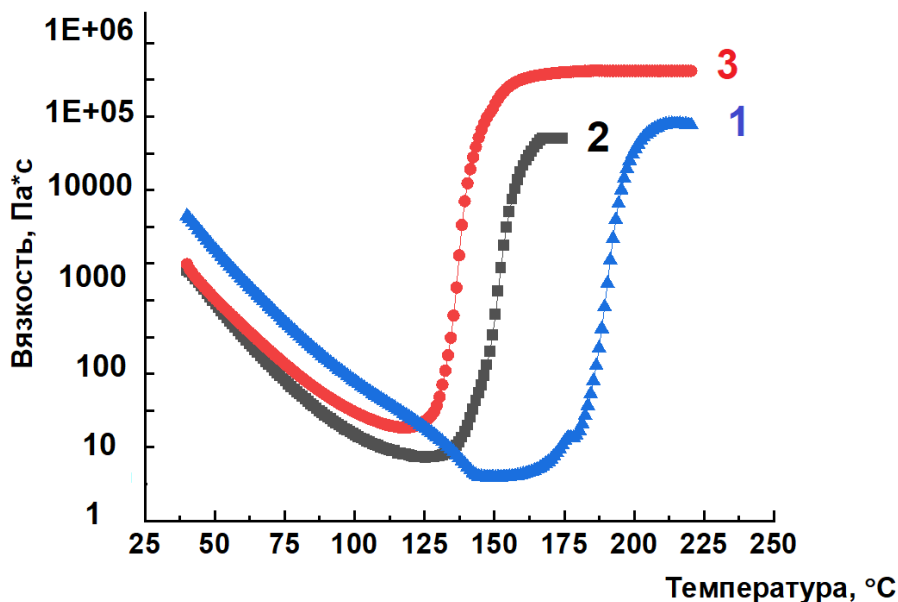


Рисунок 3.2.1 – Зависимость вязкости от температуры смолы, содержащей:
1 – ДДС; 2 – Паста ДЦДА с ускорителем; 3 – Паста ДЦДА с ускорителем + чистый ДДС

Температура стеклования ДДС при режиме отверждения 100°C в течение часа и доотверждении при 130°C в течение 3 часов составляет 141,8 °C. В случае режима отверждения 100 °C в течение часа и доотверждении при 180°C в течение 3 часов она возрастает и равняется 171 °C (рисунок 3.2.2, 3.2.3), но выбранный режим является энергетически невыгодным, поэтому было принято добавить комбинацию паст. Данное решение позволило увеличить температуру стеклования до 150,3 °C при режиме отверждения (100 °C – 1 час и 130 °C 3 – часа) и 174 °C при режиме (100°C – 1 час и 180 °C 3 – часа). Результаты испытаний по определению физико- и термомеханических характеристик представлены в таблице 3.2.2.

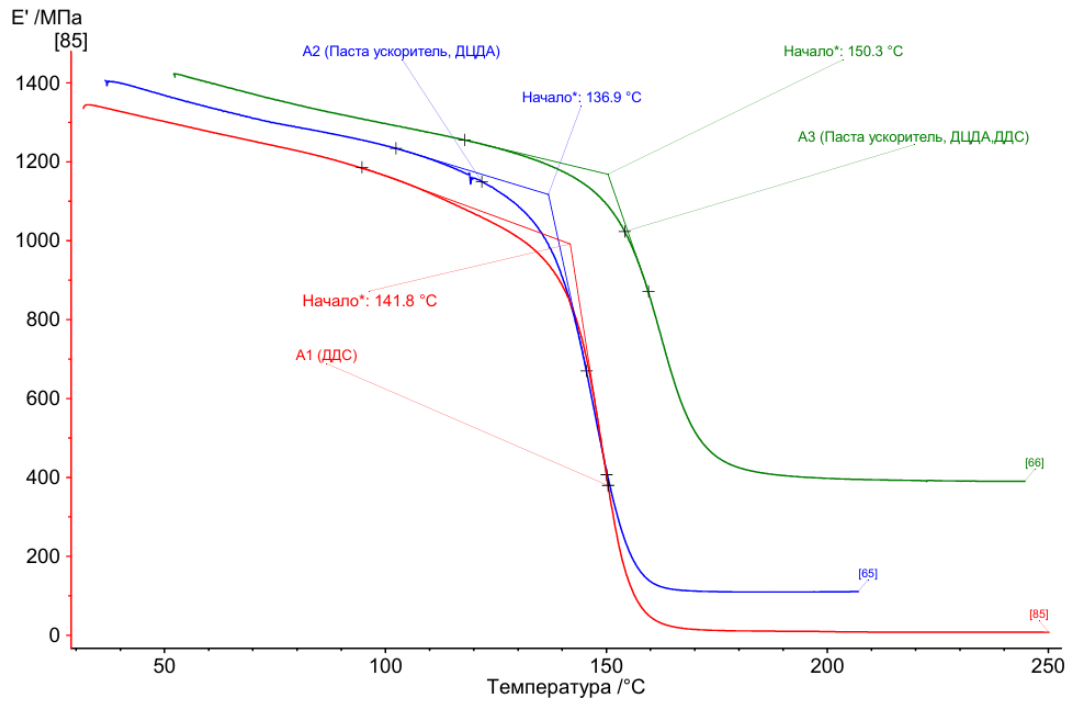


Рисунок 3.2.2 – Сравнение температур стеклования систем после отверждения при 130°C : 1 – ДДС 2 – Паста ускоритель, ДЦДА; 3 – комбинация ДДС и пасты ускорителя, ДЦДА

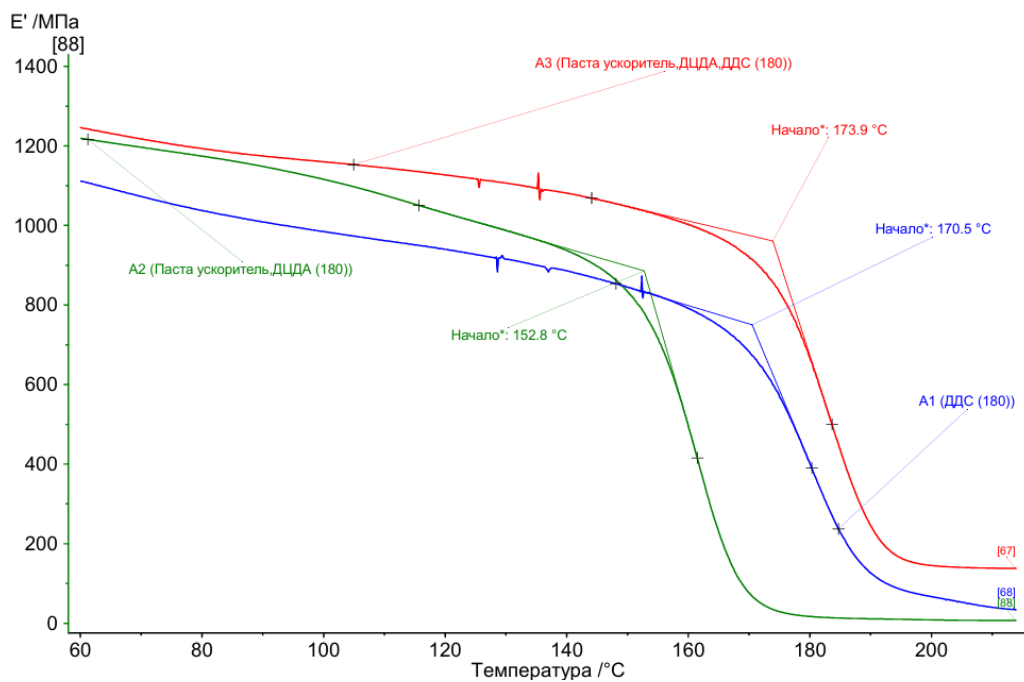


Рисунок 3.2.3 – Сравнение температур стеклования систем после отверждения при 180°C : 1 – ДДС 2 – Паста ускоритель, ДЦДА; 3 – комбинация ДДС и пасты ускорителя, ДЦДА

Таблица 3.2.2 – Результаты испытаний по определению физико- и термомеханических характеристик

Отверждающая система	Прочность при изгибе, σ (МПа) (отверждение при 130 °С)	Температура стеклования, T_g °С (отверждение при 130 °С)	Прочность при изгибе, σ (МПа) (отверждение при 180 °С)	Температура стеклования, T_g °С (отверждение при 180 °С)
ДДС	97	136	117	174
Паста ДЦДА с ускорителем	85	130	100	170
Паста ДЦДА с ускорителем + ДДС	105	143	120	176

Для оценки свойств эпоксидного связующего необходимо знать время гелеобразования (жизнеспособность связующего). Время гелеобразования исследовали по ГОСТ 28578-90 на приборе гель таймер в изотермическом режиме при температуре 100 °С. Анализ жизнеспособности эпоксидной композиции показал, что использование ДДС в качестве отвердителя имеет слишком высокое значение времени гелеобразования 3 часа 21 минуты (таблица 3.2.3).

Таблица 3.2.3 – Время гелеобразования экспериментальных композиций

Название	Время гелеобразования, мин
ДДС	231
Паста ускоритель, содержащая несимметрично замещенную мочевины + ДЦДА	23
Паста ускоритель, содержащая несимметрично замещенную мочевины + ДЦДА+ДДС	72

Таким образом в качестве отверждающей системы была выбрана комбинация ДДС, латентного отвердителя ДЦДА и пасты ускорителя, содержащей несимметрично замещенную мочевины. С экономической точки зрения и особенно с технической, если матрица имеет низкую вязкость, то армирующие волокна

(особенно в сверхлегких тканях) смещаются, а модификаторы (каучук, полисульфон) начинают агломерировать.

Использование пасты ускорителя и латентного отвердителя, позволяет проводить процесс в энергоэффективном режиме, так как активирует отверждение эпоксидов дициандиамином. Дициандиамид демонстрирует превосходную латентность при комнатной температуре благодаря фазовым переходам, обычно происходящим между 206°C и 225°C, что приводит к образованию нескольких амин-подобных соединений, все из которых реагируют с эпоксидной смолой. Этот переход увеличивает скорость диффузии отвердителя к эпоксидным группам тем самым, ускоряя сшивание. Несимметрично замещенная мочевины была выбрана исходя из способности ускорять реакции дициандиамида при фазовом переходе. Однако, без отвердителя ДДС не удастся достигнуть высоких показателей прочности и теплостойкости.

3.3. Влияние модификаторов на вязкость эпоксидной композиции при отверждении

К высокоэффективным модификаторам, чаще всего относят полисульфон и бутадиен-стирольный каучук в полиметакрилатной оболочке. Их включают в состав эпоксидных систем для увеличения показателей трещиностойкости без существенного изменения модуля упругости и T_g .

Для получения экспериментальных образцов связующего использовали выбранные смолы на основе бисфенола А и тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана, полисульфоны, эпоксидную смолу, содержащую 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке, отвердитель – микронизированный 4,4'-диаминодифенилсульфон, латентный отвердитель дициандиамид, и соотвердитель – несимметрично замещенную мочевины. Состав полученных композиций представлен в таблице 3.3.1.1.

Таблица 3.3.1.1 – Состав экспериментальных композиций эпоксидного связующего

Композиция	Эпоксидная смола бисфенола А, масс. %	Тетрафункциональная смола, масс. %	Эпоксидная смола, содержащая 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке, масс. %	Полисульфон, масс. %	ДДС, масс. %	Дициандиамид, масс. %	Несимметрично замещенная мочевины, масс. %
К1	49,4	18,07	-	-	15,6	13,61	3,07
К2	20,72		38,55	-			
К3	49,4		-	10,84			

Реологическое поведение композиций в широком интервале значений вязкости может быть исследовано ротационным реометром с измерительными элементами плоскость-плоскость лишь до наступления гелеобразования. Так были получены зависимости вязкости от времени отверждения при 100 до 120°C (рисунок 3.3.2.1) [37].

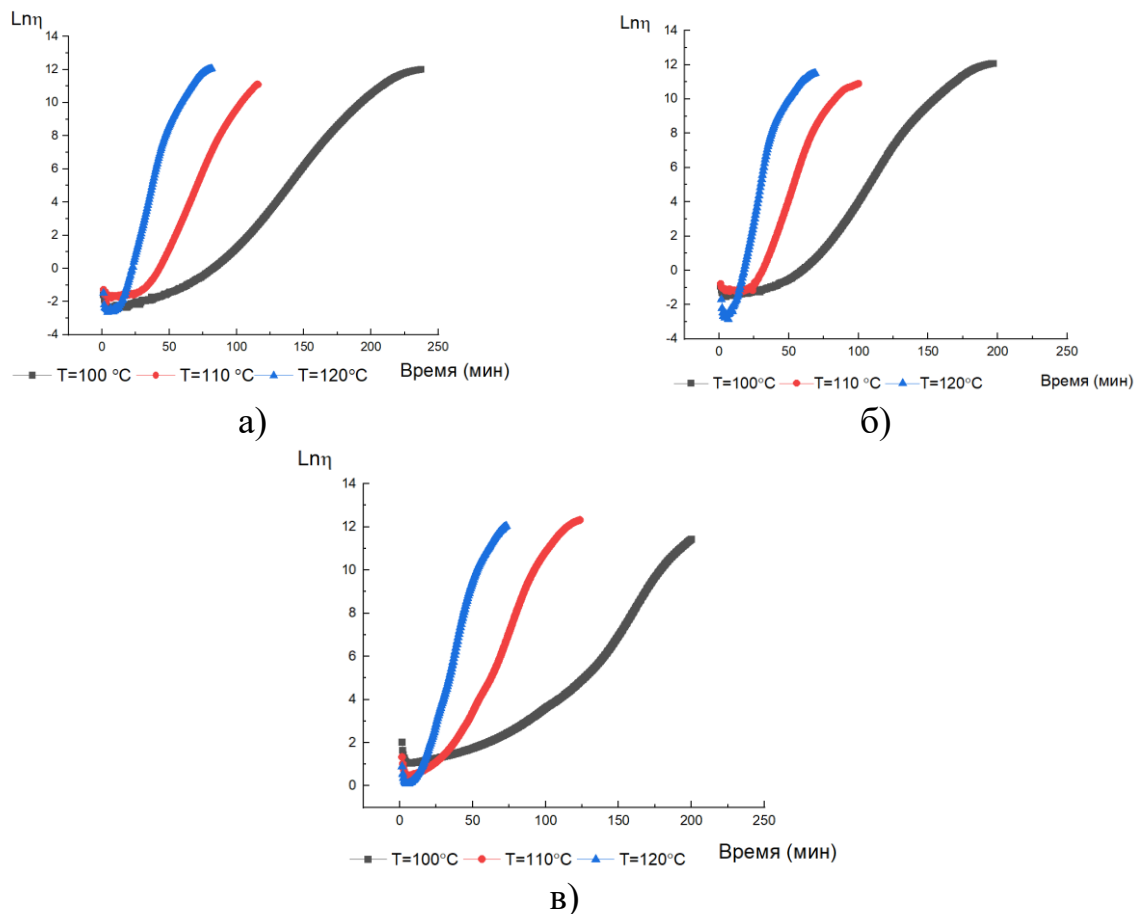


Рисунок 3.3.2.1 – Кривые логарифма вязкости от времени при температурах отверждения для композиций связующего: а) К1, б) К2, в) К3

Константу нарастания вязкости определяли графическим способом по уравнению в логарифмической форме. (таблица 3.3.2.1) [119]:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_{\eta} * t \quad (3.1)$$

где η_0 – начальная вязкость, Па*с, k_{η} – константа нарастания вязкости; t – время отверждения, мин.

Таблица 3.3.2.1 – Величины констант нарастания вязкости для композиций связующего

Композиции	Константа нарастания вязкости k_{η} при температуре, °C		
	100	110	120
K1	0,07	0,13	0,22
K2	0,08	0,15	0,25
K3	0,05	0,11	0,20

Константа нарастания вязкости возрастает при модификации связующего эпоксидной смолой, содержащей 25 масс. % капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке, в то время как введение полисульфона приводит к ее снижению в сравнении с не модифицированной формой (таблица 3.3.2.1). Различия в значениях константы нарастания вязкости свидетельствует о различии в скоростях гелеобразования.

Прямая оценка времени гелеобразования (t_{gel}) по уравнению (3.1) не предоставляется возможным, так как не удовлетворяет концепции бесконечной вязкости, которая обусловлена образованием макромолекул с бесконечной молекулярной массой. Поэтому t_{gel} находят путем анализа графической зависимости обратной вязкости $1/\eta$ от t времени отверждения на завершающих стадиях процесса [120]. Аппроксимация экспериментальных точек прямой линией к оси абсцисс, позволяет довольно точно определить время гелеобразования на предгелевой стадии (рисунок 3.3.2.2, таблица 3.3).

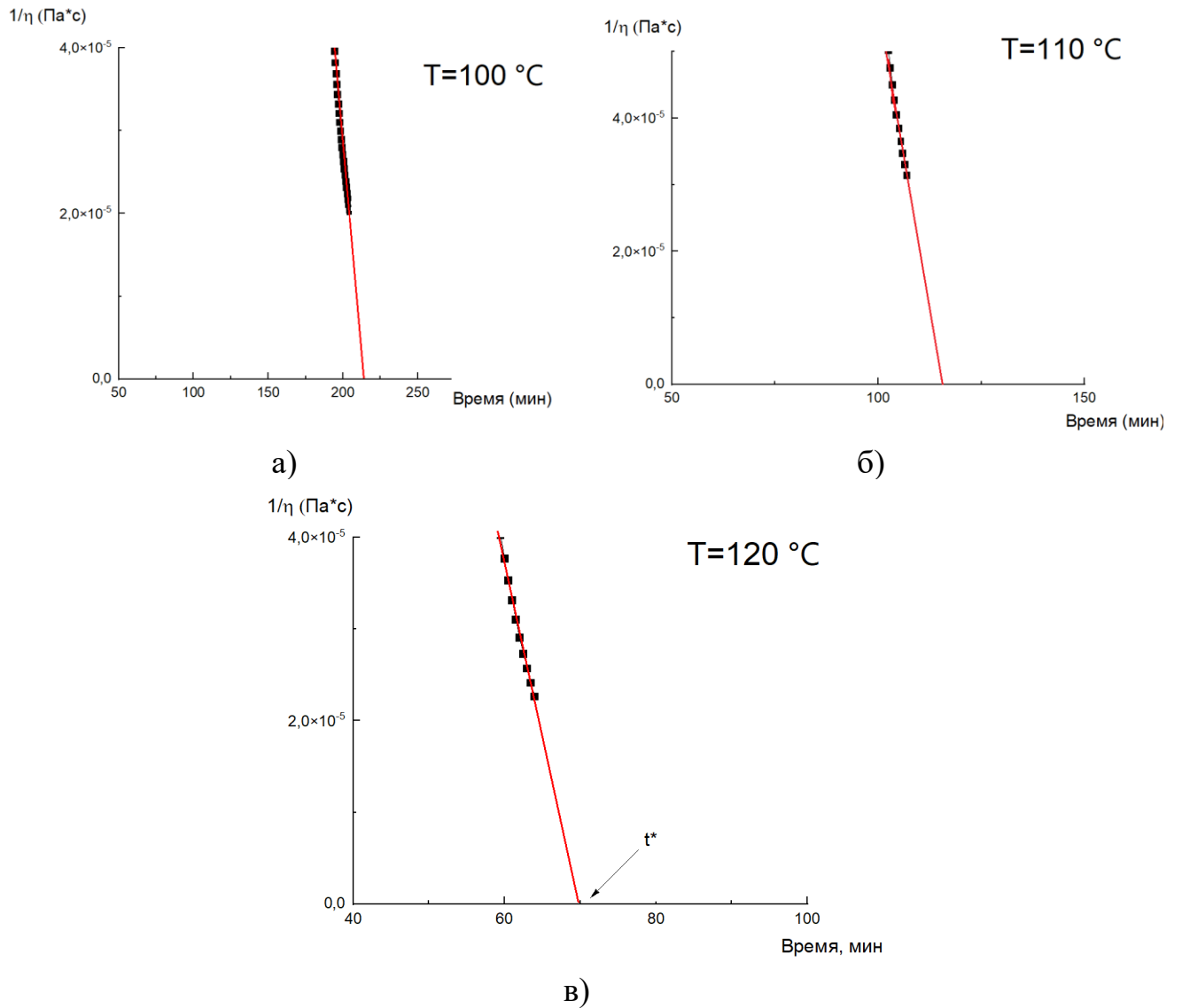


Рисунок 3.3.2.2 – Аппроксимация экспериментальных точек прямой линией к оси абсцисс и нахождение t^* для композиции К1

Таблица 3.3.2.2 – Величины времени гелеобразования t^* для композиций при разных температурах

Композиции	Время гелеобразования t^* , мин, при температуре $T\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	100	110	120
К1	227	111	61
К2	167	89	55
К3	194	105	82

Скейлинговая теория была использована для попытки описания поведения процесса отверждения вблизи точки гелеобразования (уравнение 3.2) [121]:

$$\eta \cdot \eta_0^{-1} = (1 - t \cdot t^{*-1}) \quad (3.2)$$

где η, t – значения вязкости и времени в заданный момент времени, b – скейлинговый коэффициент.

Этот метод оказывается очень эффективным так как поведение системы определяется лишь ее близостью к точке гелеобразования, а не влиянием химической структуры и природой реагирующих веществ. На рисунке 3.3.2.3. представлен процесс микрогелеобразования на завершающих стадиях отверждения для композиций.

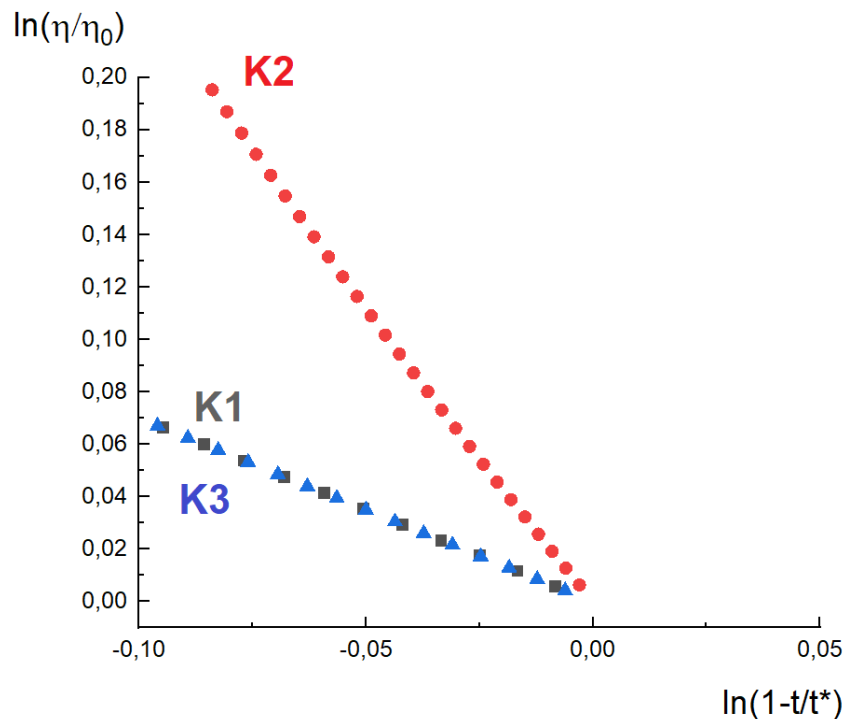


Рисунок 3.3.2.3 – Представление процесса микрогелеобразования на завершающих стадиях отверждения в координатах уравнения (3.2) для композиций

Величины коэффициента b находят из прямых полученных путем аппроксимации экспериментальных точек прямыми линиями в области гелеобразования по уравнению 3.2 (таблица 3.3.2.3).

Таблица 3.3.2.3 – Величины коэффициента b в уравнении (3.2), полученные для различных систем и при различных температурах

Композиции	Коэффициент b при температуре T , °C		
	100	110	120
K1	-2,74	-3,24	-0,71
K2	-1,21	-2,86	-0,99
K3	-0,70	-2,78	-1,52

Как видно из полученных результатов, вариация рассчитанных экспериментально величин скейлингового коэффициента велика, и они не совпадают с теоретическим значением. Такое отклонение вызвано формированием новых гетерогенных областей в композиции при повышении температуры.

Реологические свойства, такие как модуль накопления G' и модуль потерь G'' , чрезвычайно чувствительны к изменениям молекулярной структуры и фазовым переходам в термореактивных полимерных системах [122-124]. На начальных этапах отверждения преобладает вязкое поведение системы, и смола находится в жидком состоянии. По мере протекания процесса оба динамических модуля увеличиваются с увеличением плотности поперечных связей и молекулярной массы отверждающейся полимерной системы. Образуются более крупные кластеры различных размеров, которые случайным образом распределены по всей системе. В точке гелеобразования образуется трехмерная непрерывная сетка, что приводит к пересечению кривых G' и G'' . Точка гелеобразования или, другими словами, точка кроссовера является критерием преобладания эластичности в реакционной системе во время термореактивного отверждения. Таким образом измеряя компоненты динамического модуля может быть определена точка кроссовера (рисунок 3.3.3.1, таблица 3.3.3.1).

На рисунке 3.3.3.1 представлена эволюция компонент динамического модуля при температурах отверждения для полученных экспериментальных композиций.

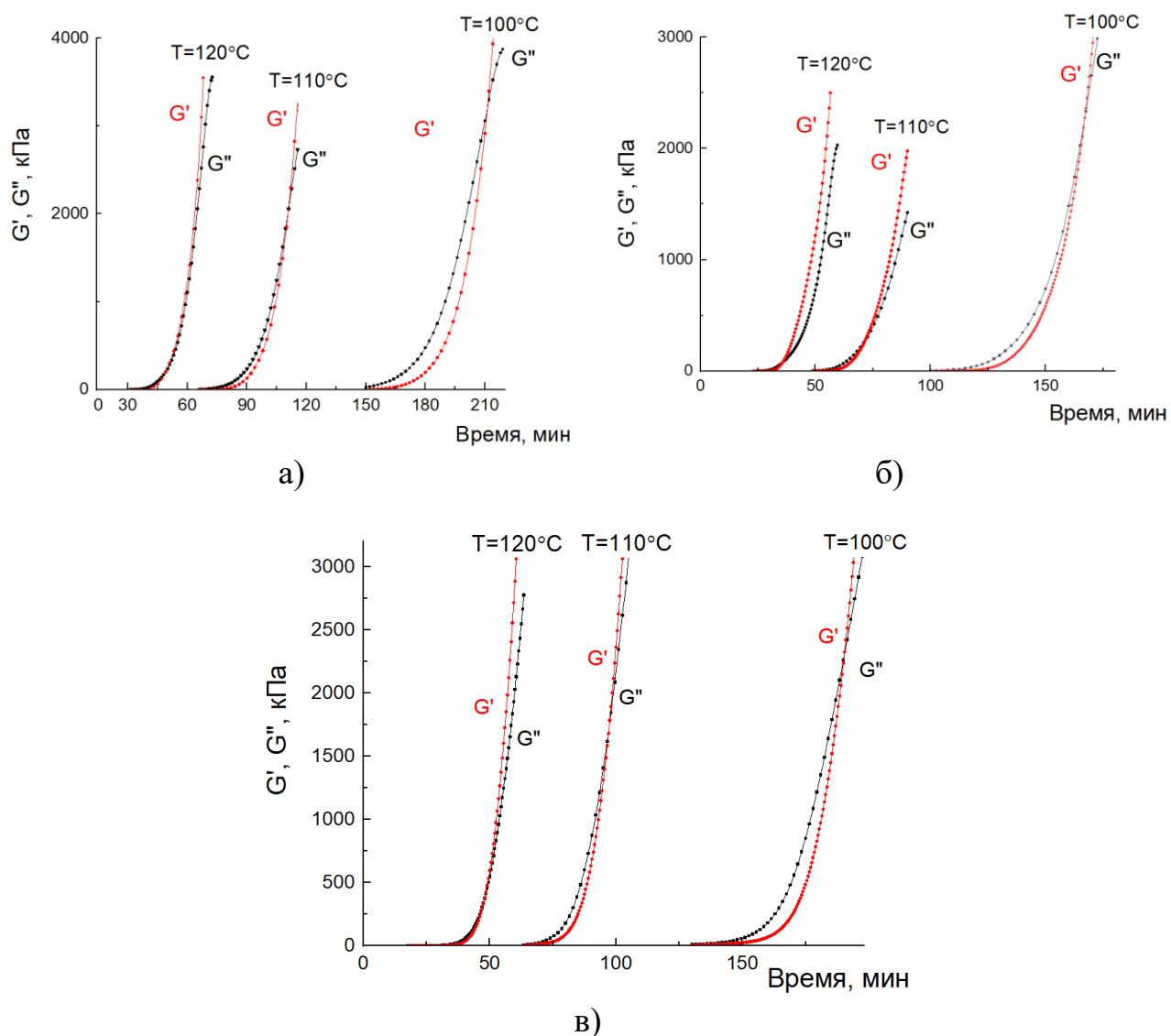


Рисунок 3.3.3.1 – Изменение компонент динамического модуля при температурах отверждения для композиций: а) К1, б) К2, в) К3

Полученные экспериментальным образом точки кроссовера довольно хорошо согласуются со значением гель-точек, рассчитанных вискозиметрически экстраполяцией к нулю обратной вязкости (рисунок 3.3.3.2).

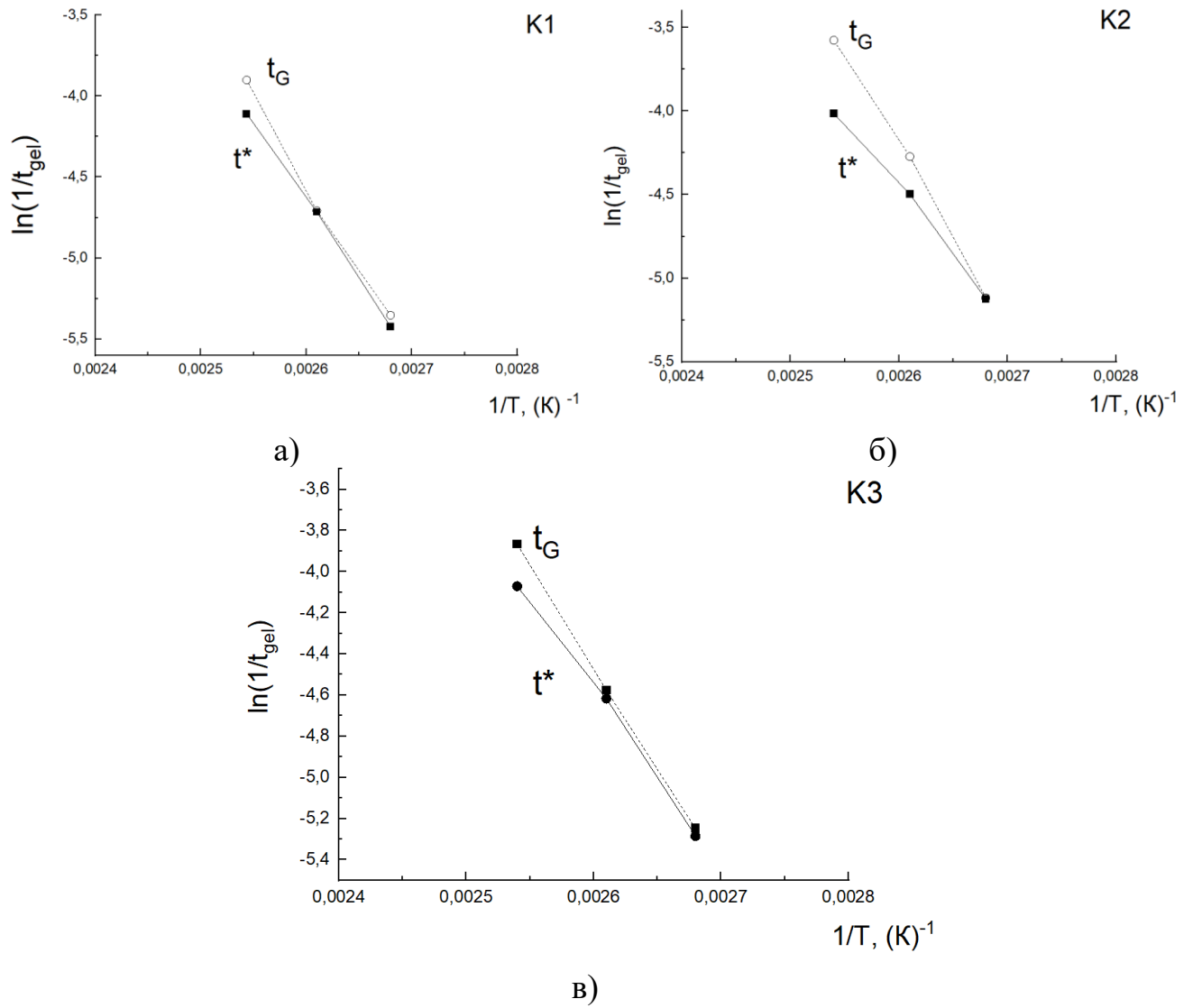


Рисунок 3.3.3.2 – Зависимость $\ln(1/t_{gel})$ от обратной температуры отверждения для композиций

Энергию активации процесса отверждения, определенную по реологическим данным, (E_{theo}) рассчитывали графически по изменению $\ln(1/t_{gel})$ в зависимости от обратной температуры (рисунок 3.3.3.3).

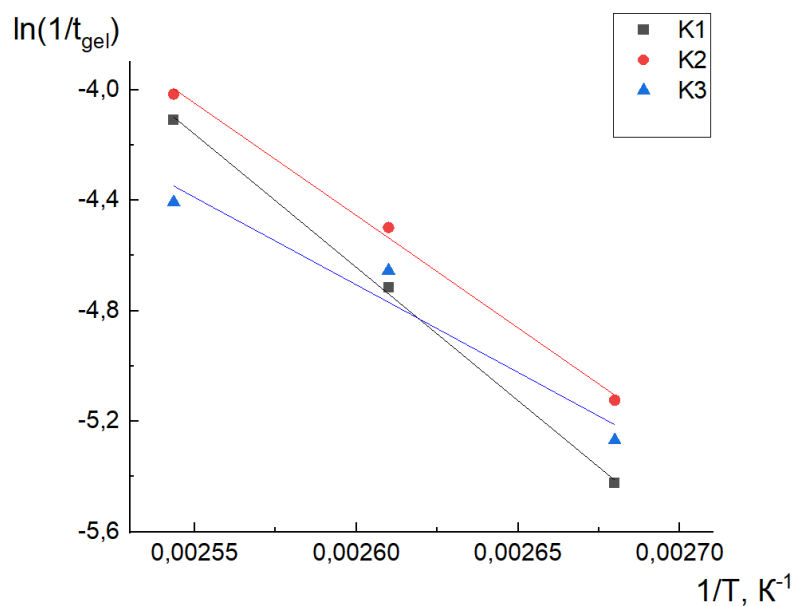


Рисунок 3.3.3.3 – Определение энергии активации реакции отверждения для композиций

Таблица 3.3.3.1 – Время гелеобразования при различных температурах отверждения, определенное двумя различными методами и значение энергии активации

Композиции	t* ^a , мин			t _G ^b , мин			E _{theo} , кДж/моль
	100 °C	110 °C	120 °C	100 °C	110 °C	120 °C	
К 1	226	111	60	211	110	49	80
К 2	167	89,	55	166	71	35	67
К 3	194	105	82	190	97	47	52

^aОпределено с помощью достижения вязкости системы бесконечности

^bОпределение точки кроссовера путем пересечения модуля накопления G' и модуль потерь G''

3.4. Влияние модификаторов на вязкость эпоксидной композиции и энергию активации при отверждении после гелеобразования

Степень превращения находили как отношение теплоты, выделившейся при изотермическом режиме отверждения (Q_{iso}) к максимальной теплоте реакции в сканирующем режиме отверждения (Q_{max}) со скоростью 10 °C/мин по уравнению (таблица 3.4.1) 3.3:

$$\beta = \frac{Q_{iso}}{Q_{max}}, \quad (3.3)$$

Таблица 3.4.1 – Теплота процесса отверждения для различных композиций связующего при различных температурах отверждения

Композиции	Q_{max} , Дж/г	Q_{ISO} , Дж/г при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Q_{ISO} , Дж/г при $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$	Q_{ISO} , Дж/г при $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$
K1	480,20	234,01	188,89	287,18
K2	427,91	314,46	223,84	300,37
K3	407,02	197,32	146,79	277,82

Зависимость степени превращения для различных экспериментальных композиций от времени отверждения представлена на рисунке 3.4.1.

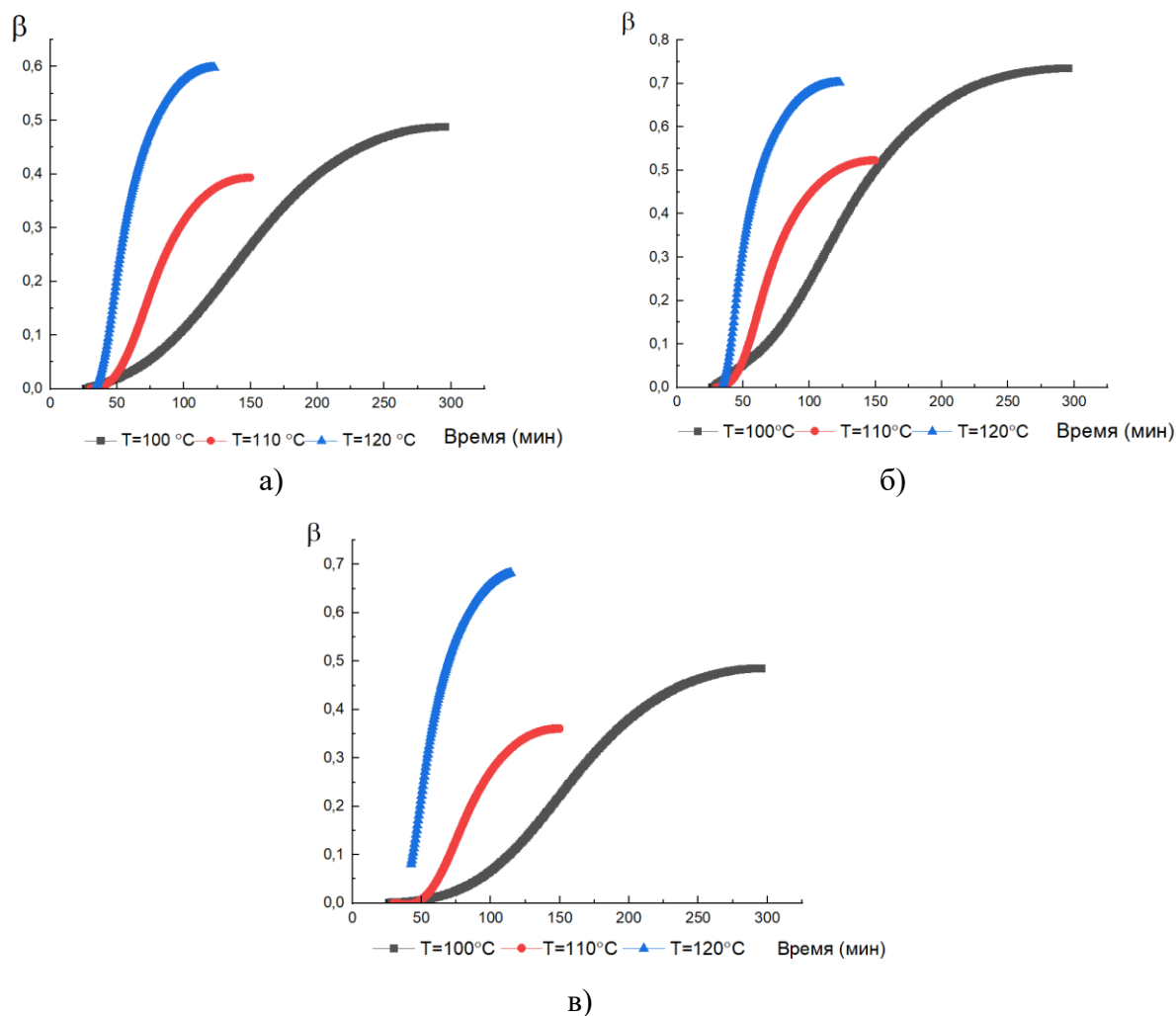


Рисунок 3.4.1 – Зависимость степени конверсии для экспериментальных композиций эпоксидного связующего от времени отверждения при различных температурах: а) K1; б) K2; в) K3

Из графиков следует, что максимальное значение степени превращения возрастает для каждой композиции с повышением температуры отверждения. На начальных стадиях процесса степень превращения подчиняется уравнению второго порядка (рисунок 3.4.2) и может быть рассчитана по уравнению 3.4:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)^2, \quad (3.4)$$

где k – константа скорости реакции.

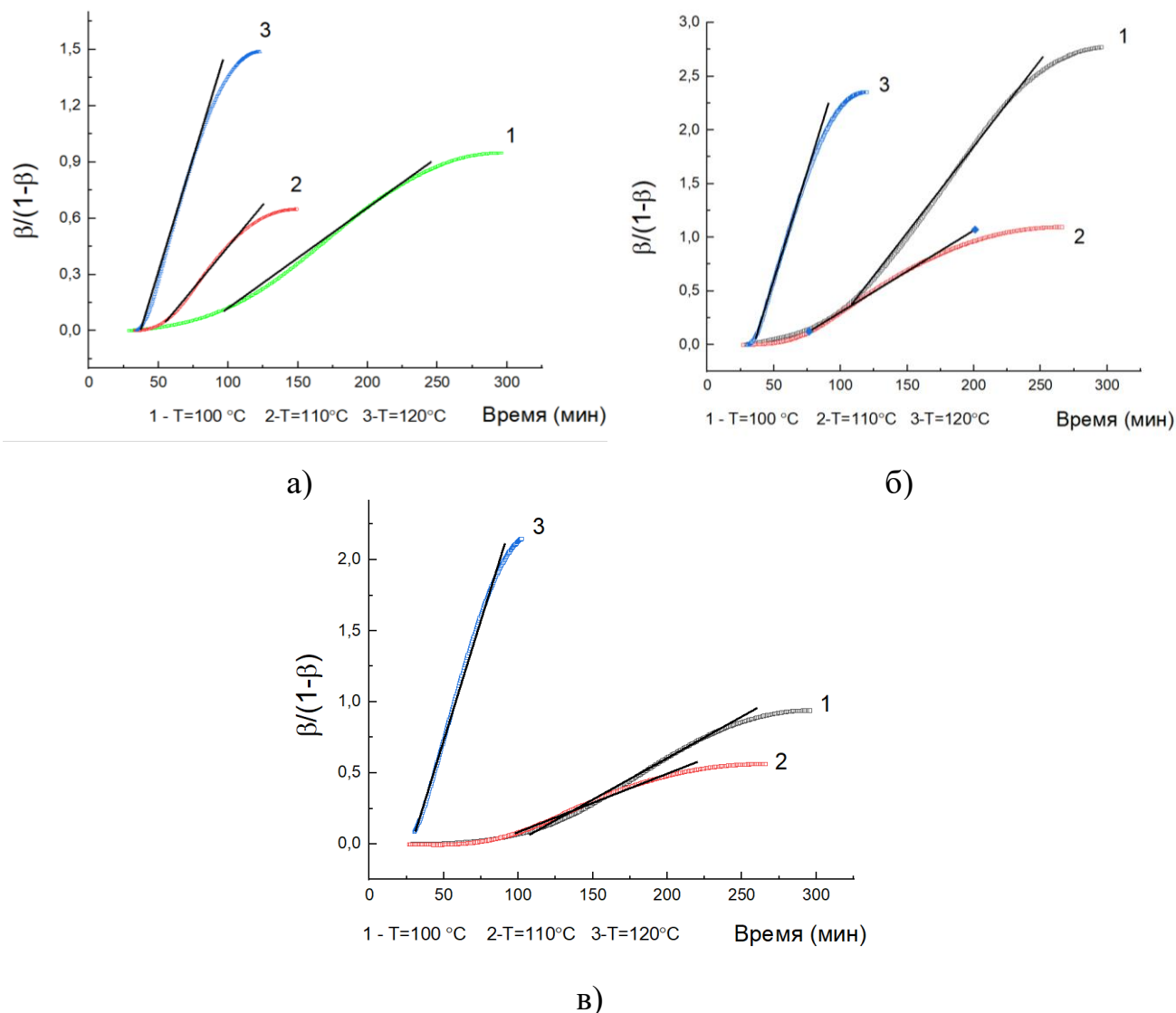


Рисунок 3.4.2 – Зависимость $\beta(t)$ в координатах уравнения второго порядка от времени отверждения для экспериментальных композиций эпоксидного связующего: а) K1; б) K2; в) K3

Однако макрокинетика процесса отверждения на глубоких степенях превращения не может быть описана уравнением (3.4), так как в системе на

конечных стадиях процесса начинает проявляться эффект автоторможения (рисунок 3.4.3).

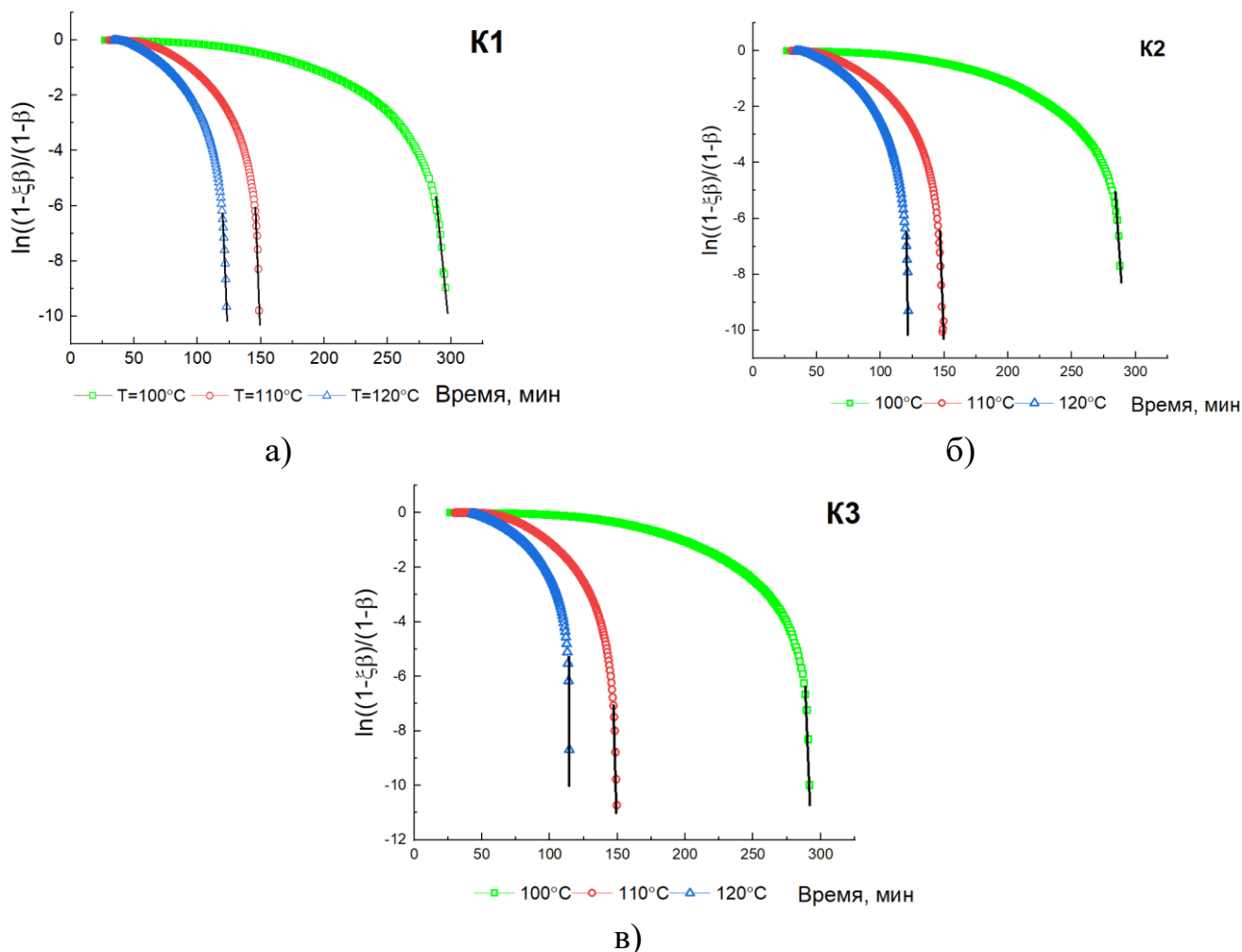


Рисунок 3.4.3 – Построение зависимостей в координатах кинетического уравнения второго порядка, учитывающее эффект автоторможения для композиций

Тогда изменение степени превращения может быть рассчитано с учетом параметра ξ , учитывающего этот эффект по уравнению 3.5:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta), \quad (3.5)$$

где ξ – константа скорости реакции.

Константа автоторможения ξ может быть рассчитана по уравнению (3.6) (таблица 3.4.2).

$$\xi = \frac{1}{\beta_\infty} \quad (3.6)$$

где β_∞ – предельная степень конверсии для данной температуры.

Как только система достигает точки гелеобразования, в процессе отверждения начинает наблюдаться торможение.

Таблица 3.4.2 – Значения параметра ξ и k в уравнении (3.4)

Композиции	Константа автоторможения ξ			Константы скорости реакции $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$		
	100°C	110°C	120°C	100°C	110°C	120°C
K1	2,05	2,54	1,67	4,36	6,91	19,19
K2	1,36	1,91	1,42	3,01	5,68	12,64
K3	2,06	2,77	1,46	4,38	3,05	31,21

Отверждение модифицированных связующих происходит в две стадии: на первой кинетика соответствует реакции второго порядка, на второй- также реакции второго порядка, но с эффектом автоторможения (рисунок 3.4.4).

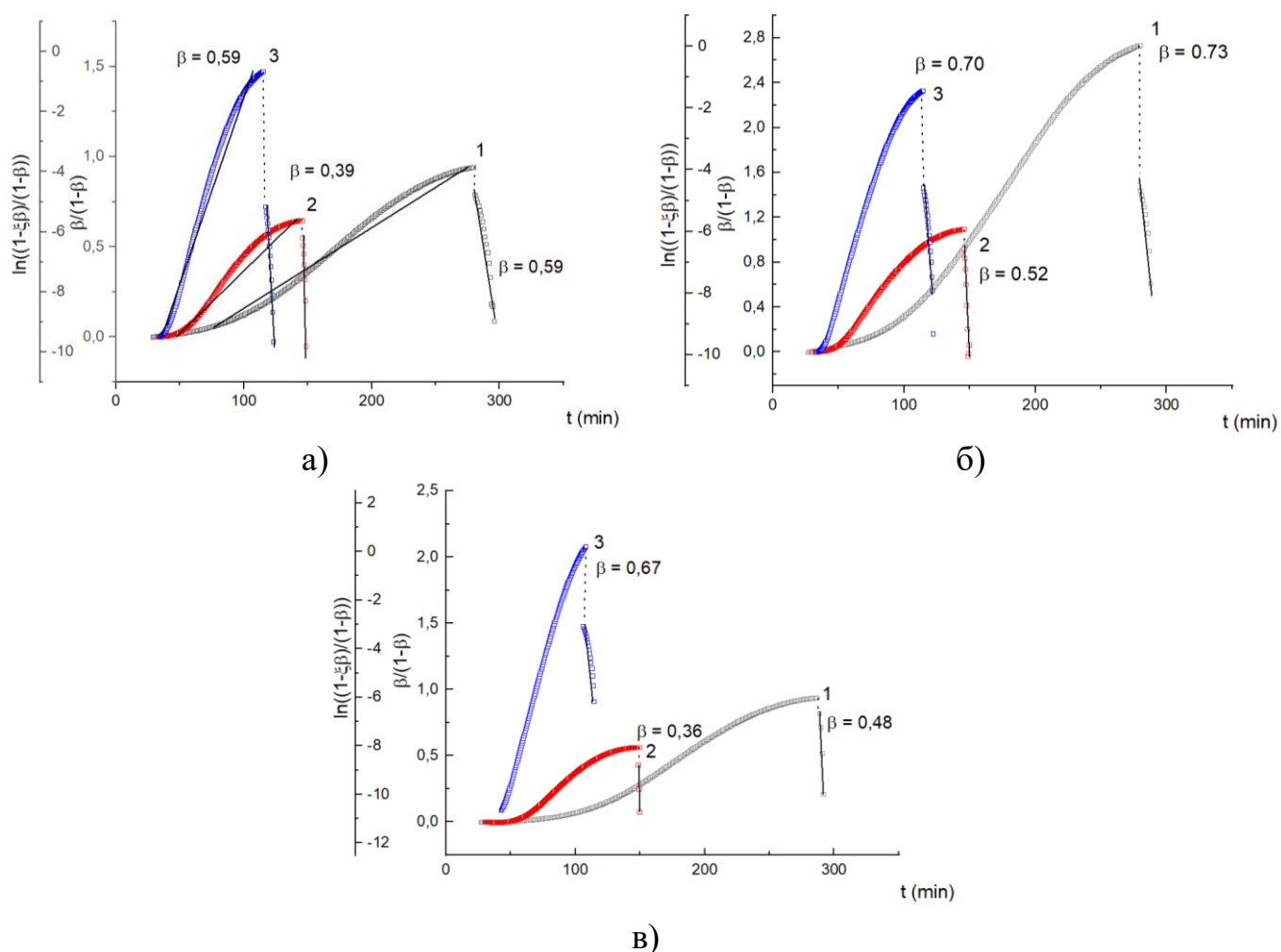


Рисунок 3.4.4 – Линейные анаморфозы отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для композиций: а) K1; б) K2; в) K3

Увеличение температуры смещает начала появления эффекта автоторможения в области больших степеней конверсий для всех композиций.

Энергия активации (E_a) рассчитывалась графическим методом по величинам констант скорости реакции, измеренным при нескольких значениях температуры, используя логарифмический вид уравнения Аррениуса (3.7) (таблица 3.4.3).

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.6)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 3.4.3 – Значения кинетических параметров процесса отверждения для различных экспериментальных композиций эпоксидного связующего

Композиции	Энергия активации E_a , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, $\ln A$
K1	78,79	-5,39
K2	55,42	-5,60
K3	53,51	-6,08

Конверсионную энергию активации и ее изменение в процессе отверждения находили по константам из уравнения (3.4) (рисунок 3.4.5).

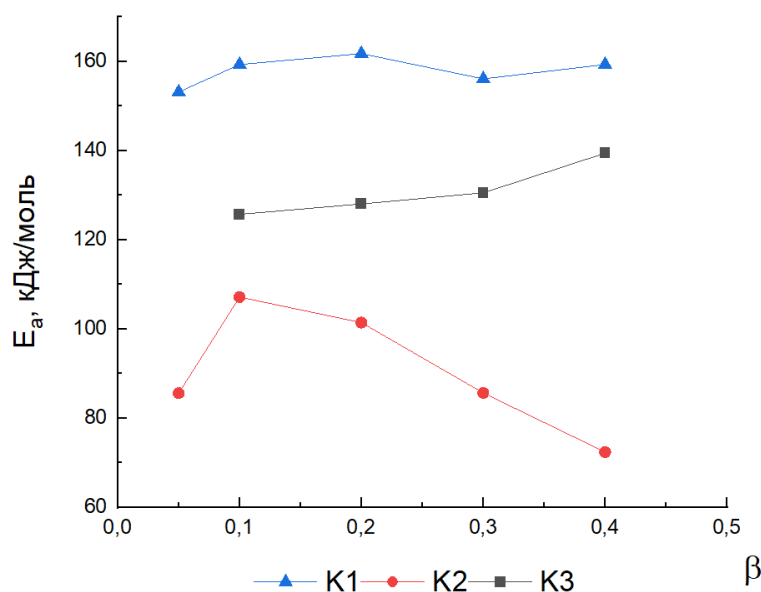


Рисунок 3.4.5 – Зависимость энергии активации от степени конверсии для экспериментальных композиций эпоксидного связующего

Как видно из рисунка 3.4.5, добавление модификаторов приводит к снижению энергии активации процесса отверждения, особенно в случае использования полисульфона.

С повышением температуры отверждения увеличиваются значения степени превращения, при которых вязкость системы резко возрастает (рисунок 3.4.6).

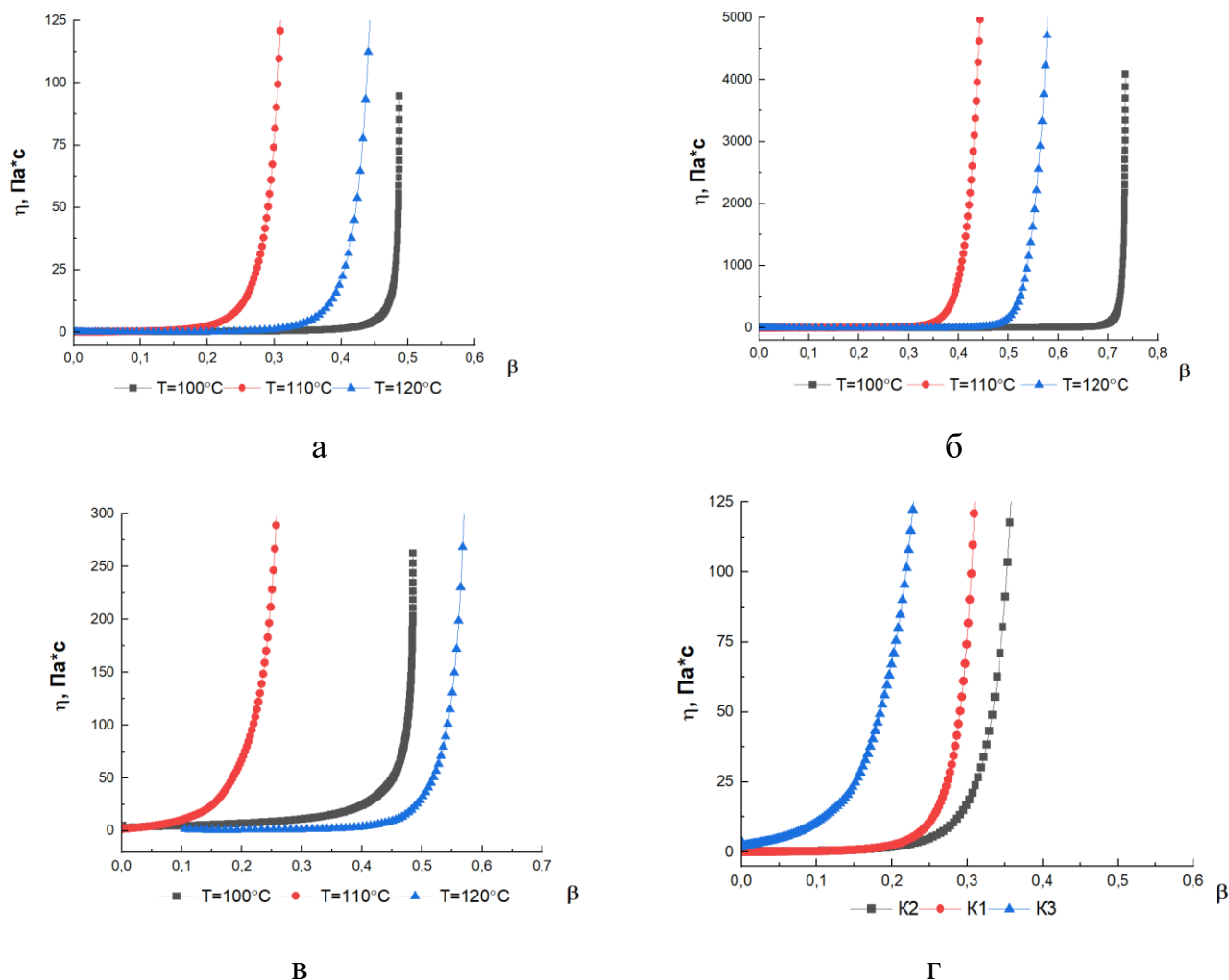


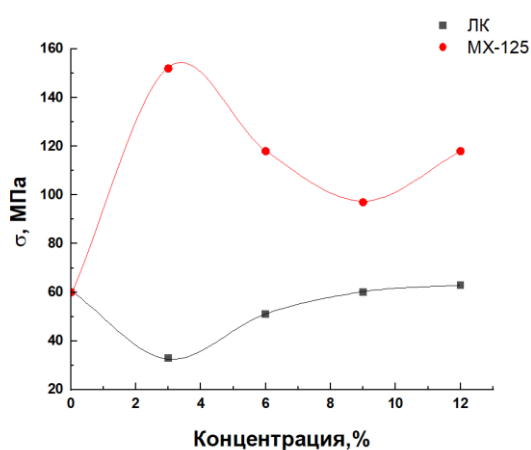
Рисунок 3.4.6 – Изменение вязкости от конверсии для композиций а) K1; б) K2; в) K3; г) для трех композиций при фиксированной температуре отверждения $T=110^{\circ}\text{C}$

Количество смол, отверждающей системы, бутадиенстирольного каучука, полисульфона, реуглировали для обеспечения необходимой липкости и драпируемости. Модификаторы увеличивают вязкость, что уменьшает вытекание связующего из препрега, для получения высококачественных беспористых ПКМ. Также необходимо добиться вязкости такой, чтобы избежать использование дорогостоящего автоклавного оборудования.

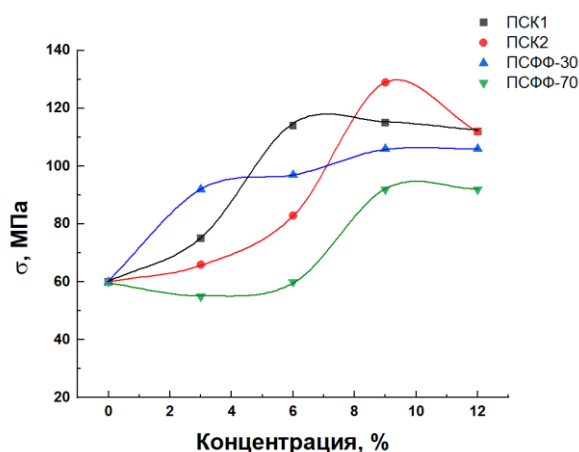
3.5. Свойства эпоксидной композиции, модифицированной полисульфонами и каучуковыми частицами

В данной работе для изучения влияния данных модификаторов изготавливали отливки связующих с использованием различных марок полисульфонов и каучуков при разных концентрациях, результаты приведены в таблице 3.5.1, 3.5.2 (рисунок 3.5.1). При вводе данных модификаторов наблюдалось улучшение значений по ударной вязкости при увеличении количества модификаторов, однако при добавлении высокоэффективных модификаторов в количестве более 12% способствуют значительному увеличению вязкости, что напрямую влияет на технологичность связующего (уменьшается проникновение в межволоконное пространство армирующего наполнителя).

В процессе отверждения эпоксидной системы полисульфон за счет ограниченного числа реакционноспособных гидроксильных групп внедряется в полимерную сетку и вместе с тем формирует самостоятельную пластическую фазу, что приводит к увеличению прочности и трещиностойкости материала, почти без снижения его термостойкости [125-129]. Каучук (бутадиен-стирольный каучук в полиметакрилатной оболочке) выступает в роли модифицирующей добавки для улучшения ударной вязкости и при этом регулирует вязкость и липкость связующего.



а)



б)

Рисунок 3.5.1 – Результаты на изгиб плоских образцов, содержащих в качестве модификатора: а) линейный и капсулированный каучук; б) полисульфоны различных марок

Таблица 3.5.1 – Результаты на изгиб плоских образцов с различными модификаторами

№ п/п	Компонент	Концентрация, %	Прочность при изгибе, σ (МПа)
1	Без модификатора	0	60±10
2	ПСК 1	3	90±5
		6	114±15
		9	115±5
		12	112±12
3	ПСК 2	3	66±4
		6	83±3
		9	129±15
		12	112±10
4	ПСФФ-30	3	92±3
		6	97±10
		9	116±11
		12	106±14
5	ПСФФ-70	3	55±5
		6	60±10
		9	92±11
		12	92±20
6	ЛК	3	33±3
		6	51±5
		9	60±5
		12	63±8
7	МХ-125	3	102±15
		6	118±11
		9	117±10
		12	118±10

Эпоксидные связующие, содержащие в качестве модификаторов полисульфон марки ПСФФ-30 в количестве 9 масс. % и эпоксидную смолу, содержащую 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке, масс. %, в количестве 9 масс. % обладает улучшенным значением трещиностойкости и прочности на трехточечный изгиб.

Таблица 3.5.2 – Результаты на трещиностойкость плоских образцов с различными модификаторами

№ п/п	Компонент	Концентрация, %	Скорость высвобождения энергии, Gq, КДж/м ²	Трещиностойкость, Kq, МПа√м
1	Без модификатора	0	0,51±0,10	0,98±0,05
2	ПСК 1	3	0,78±0,55	1,29±0,30
		6	0,81±0,16	1,40±0,12
		9	0,91±0,05	1,51±0,09
		12	1,10±0,10	2,11±0,45
3	ПСК 2	3	0,70±0,29	1,23±0,25
		6	1,13±0,36	1,34±0,17
		9	1,51±0,28	1,78±0,12
		12	1,90±0,05	2,11±0,38
4	ПСФФ-30	3	0,60±0,31	1,21±0,10
		6	0,98±0,10	1,50±0,12
		9	1,95±0,22	2,15±0,21
		12	1,87±0,55	2,4±0,51
5	ПСФФ-70	3	0,90±0,14	1,31±0,4
		6	0,91±0,22	1,26±0,15
		9	1,32±0,11	1,52±0,23
		12	0,94±0,31	1,35±0,12
6	ЛК	3	0,24±0,25	0,65±0,12
		6	0,64±0,27	1,03±0,54
		9	0,88±0,09	1,44±0,41
		12	1,12±0,31	1,46±0,10
7	МХ-125	3	1,23±0,24	1,53±0,31
		6	0,71±11	1,26±0,10
		9	1,31±0,13	1,57±0,15
		12	0,92±0,05	1,23±0,14

Температура стеклования при добавлении полисульфона увеличивается ввиду повышения плотности химической сетки, что подтверждают результаты (таблица 3.5.3). Лучшие результаты достигаются при добавлении полисульфона в количестве не более 9%. Дальнейшее увеличение количества модификатора

приводит к снижению температура стеклования, ввиду замедления реакции отверждения эпоксидной смолы. Эпоксидное связующее при достижении гелеобразования не может получить высокую степень сшивания, так как добавление полисульфона в количестве более 9% приводит к резкому увеличению вязкости и в нем появляются высокие внутренние напряжения, что и видно из полученных результатов. Лучшие результаты по температуре стеклования показал полисульфон марки ПСФФ-30.

Таблица 3.5.3 – Результаты на стеклования эпоксидного связующего модифицированного различными модификаторами

№ п/п	Компонент	Концентрация, %	Температура стеклования, T _g , °C
1	Без модификатора	0	-
2	ПСК 1	3	186
		6	187
		9	179
		12	178
3	ПСК 2	3	156
		6	181
		9	180
		12	178
4	ПСФФ-30	3	197
		6	199
		9	199
		12	197
5	ПСФФ-70	3	153
		6	177
		9	186
		12	186
6	ЛК	3	138
		6	139
		9	145
		12	137
7	МХ-125	3	146
		6	172
		9	163
		12	170

Как известно использование низкомолекулярных жидких каучуков является одним из распространённых способов упрочнения эпоксидных смол [130]. Добавление линейного каучука привело к снижению температуры стеклования, происходит это по нескольким причинам: он действует как пластификатор и увеличивает свободный объем между цепями, а также снижается плотность сшивки. Так, в работах [131-133], отмечено существенное влияние полибутадиеновых модификаторов на температуру стеклования эпоксидных смол. Модуль упругости и твердость уменьшаются с увеличением содержания модификаторов.

Однако, введение в состав эпоксидных смол жидких каучуков в качестве модификаторов, повышающих ударную прочность, приводит к снижению прочностных характеристик и теплостойкости связующего. В настоящее время для более эффективного упрочнения эпоксидных композиций каучук-содержащие компоненты используют в виде наночастиц «ядро-оболочка» [134-136].

Добавление МХ-125 почти не уменьшило температуру стеклования, так как в отличие от линейного каучука он обладает так называемыми «core-shell» частицами у которых жесткая оболочка. Химически она совместима с матрицей и плюс ко всему они не растворяется в ней (не выделяет пластифицирующих молекул, что не влияет на отверждение и достижения высокой сшивки). Лучшие результаты достигаются при добавлении МХ-125 в количестве не более 9%.

4 Синтез модифицированного эпоксидного связующего

По результатам испытаний в качестве основы для химического конструирования экспериментальной полимерной матрицы была выбрана низковязкая высокомолекулярная эпоксидная смола с содержанием эпоксидных групп до 23 масс. % на основе бисфенола А марки NPEL-127 и высоковязкая тетрафункциональная смола марки ЭМДА с содержанием эпоксидных групп до 35 масс. %. Для улучшения показателей трещиностойкости и ударопрочности к выбранной комбинации смол добавляли эффективные модификаторы ударной прочности порошкообразный клеевой полисульфон ПСФФ-30 и частицы каучука в полиметакрилатной оболочке. Отверждающая система состояла из ароматического

отвердителя ДДС, латентного отвердителя дициандиамида и ускорителя отверждения несимметрично замещенной мочевины (табл 4).

Таблица 4 – Состав экспериментальных образцов эпоксидных связующих, модифицированных полисульфоном и каучуковым компонентом

Эпоксидная смола бисфенола А, масс. %	Тетрафункциональная смола, масс. %	Эпоксидная смола, содержащая 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке, масс. %	Полисульфон, масс. %	ДДС, масс. %	Дициандиамид, масс. %	Несимметрично замещенная мочевины, масс. %
49,4	18,07	38,55	10,84	15,6	13,61	3,07

4.1. Свойства модифицированного эпоксидного связующего

Жизнеспособность, время гелеобразования, реологические свойства и кинетика отверждения являются главными технологическими характеристиками, которыми должны обладать полимерные композиции, применяемые при производстве препрегов. Вязкость и текучесть связующего являются ключевыми во время производства. Они влияют на пропитку, драпировку и липкость. Текучесть неотвержденного материала определяет его вязкость. Вязкость задает температуру при которой будет осуществлена пропитка. На вязкость сильно влияет такие факторы как: тип смолы, температура пропитки, химическая природа отвердителя и характеристики модифицирующих добавок.

Определение вязкости в интервале температур от 70 до 110 °С (динамическое нагревание со скоростью 5° С/мин) осуществляли на вискозиметре Брукфильда марки CAP 2000+ с геометрией измерительных инструментов «конус-плита» (таблица 4.1.1). Вязкость при 70 °С равняется 50 Па·с, а при температуре 110 °С она уменьшается в 20 раз ($\eta=2,5$ Па·с).

Таблица 4.1.1 – Свойства образцов связующего, определенные на вискозиметре CAP 2000+

Показатели	Фактическое значение
Внешний вид связующего при температуре $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$	Высоковязкая масса светло-коричневого цвета без механических включений
Динамическая вязкость, η , Па·с, при температуре	
70 $^\circ\text{C}$	50,00
80 $^\circ\text{C}$	18,00
90 $^\circ\text{C}$	8,00
100 $^\circ\text{C}$	3,00
110 $^\circ\text{C}$	2,50

При температуре 70 $^\circ\text{C}$ вязкость связующего практически не изменяется $\eta = 50\text{--}53$ Па с, что отлично подходит для качественной пропитки наполнителя связующем при наработке препрега.

Исследование реологического поведения связующего проводили на реометре Anton Paar MCR 102. Изменение вязкости связующего представлено на рисунках 4.1.1, 4.1.2 (таблица 4.1.2). Эксперимент проводили при изотермической выдержке при скорости нагрева 2 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ в динамическом режиме при 80 ÷ 110 $^\circ\text{C}$.

При комнатной температуре композиция обладает высокой вязкостью, но стоит начать нагрев вязкость снижается: при 68 $^\circ\text{C}$ она подает ниже 100 Па с, при 110 $^\circ\text{C}$ ниже 50 Па. С дальнейшим ростом температуры снижение вязкости продолжается: при 120 $^\circ\text{C}$ значение вязкости составляет 45 Па с, а минимум фиксируется при 142 $^\circ\text{C}$. После 145 $^\circ\text{C}$ вязкость начинает возрастать ввиду начала процесса гелеобразования.

В ходе изотермической выдержке связующего (рисунок 6, кривые 1 и 2 для 80 $^\circ\text{C}$ и 100 $^\circ\text{C}$ соответственно) выявлена следующая закономерность изменения вязкости во времени: низкая температура- высокая вязкость и по мере роста температуры вязкость уменьшается, но при этом интенсивнее протекает ее последующий рост. Увеличение вязкости обусловлено началом гелеобразования и формированием разветвленной структуры.

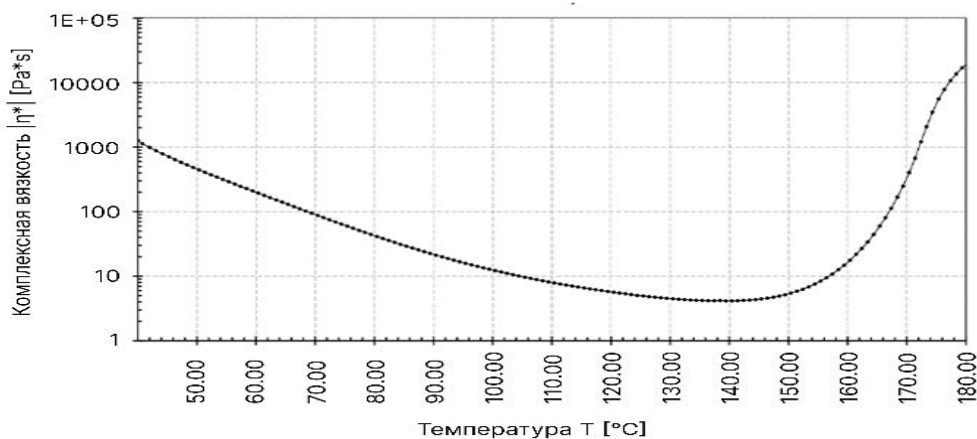


Рисунок 4.1.1 – Зависимость вязкости эпоксидного связующего от температуры в динамическом режиме нагрева со скоростью 2°C/мин

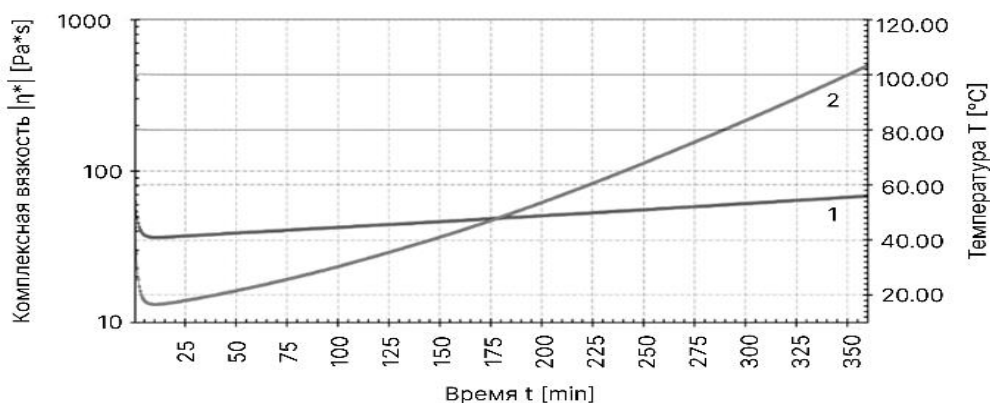


Рисунок 4.1.2 – Кривые изменения вязкости эпоксидного связующего во времени при изотермической выдержке при температурах: 1– 80°C; 2–100°C [137]

При изотермической выдержке связующего рост вязкости вызван активным химическим взаимодействием компонентов. Повышение температуры с 80°C до 110 °C увеличивает скорость изменения вязкости в 5,4 раза: с 0,05 до 0,29 Па с/ мин [115] (рисунок 4.1.2, таблица 4.1.2).

Таблица 4.1.2 – Реологические характеристики экспериментальных образцов эпоксидного связующего и показатели изменения вязкости во времени

Температура исследования	Фактическое значение		
	Начальная минимальная вязкость, Па·с,	Вязкость через 225 мин, Па·с	Скорость изменения вязкости, Па·с/мин
80 °C	45,0	57,0	0,05
100 °C	15,0	80,0	0,29

Технология изготовления препрегов требует поддержания вязкости связующего в оптимальном интервале, так как этот параметр служит для определения драпируемости, липкости и смачивания волокон. Рост вязкости регулируется в первую очередь температурой хранения. Особое внимание уделяют липкости- она облегчает обработку и укладку препрега, снижая вероятность отслоений и складок при формовании ПКМ. Связующее включает два типа эпоксидных смол и три отвердителя. Поскольку отверждение происходит при динамическом нагреве, а не в изотермических условиях для определения температурных диапазонов и тепловых эффектов, связанных с релаксационными, фазовыми и химическими превращениям, был выбран метод ДСК.

4.2. Исследование изменения свойств эпоксидного связующего в ходе его длительного хранения

Жизнеспособность связующего в условиях длительного хранения была изучена с помощью ДСК в инертной атмосфере при скорости нагрева 10°C/мин. После 45 дней установлено несущественное изменение теплового эффекта реакции отверждения (таблица 4.2.1, рисунок 4.2.1). Наблюдается сохранение теплового эффекта реакции отверждения связующего в процессе хранения на ~95%, а величины температурных пиков кривых ДСК различаются не более чем на 3°C.

Таблица 4.2.1 – Реакционная способность связующего

Характеристика	Исследуемые образцы связующего		
	Свежеприготовленный		После 45 суток хранения при температуре (22+3) °C
Тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г	406		386
Сохранение теплового эффекта реакции отверждения связующего в процессе хранения, %	-		95
Температурный интервал пика ДСК, °C	T_0	110	110
	T_H	138	136
	T_M	146	145
	T_K	161	157

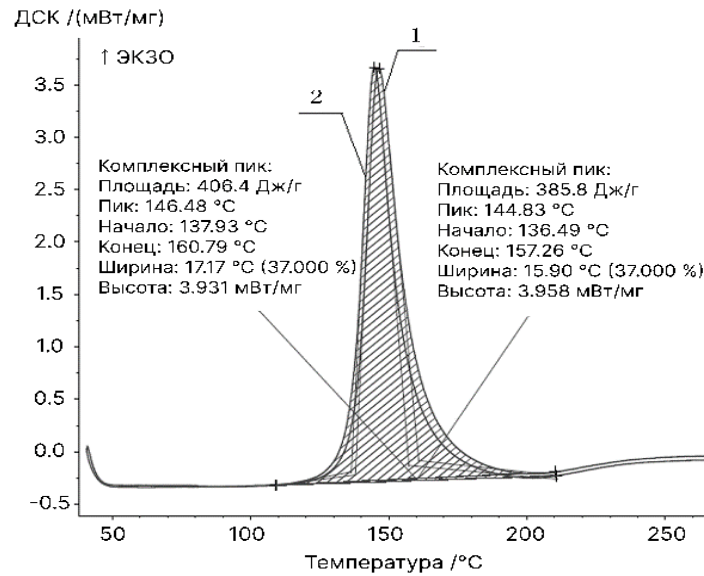


Рисунок 4.2.1 – Термограммы отверждения связующего при его хранении при температуре 22 °C: а) свежеприготовленный образец, б) образец после 45 суток хранения

Для подбора оптимальной технологии изготовления связующего необходимо также учесть время его гелеобразования. Оно определяет возможную продолжительность технологического процесса и одновременно характеризует реакционную способность отверждающей системы. При переходе связующего через точку гелеобразования его переработка в препрег становится практически невозможной. В таблице 4.2.2 приведены результаты измерения времени гелеобразования связующего при 100, 110, 120 °C. Измерения проводили на приборе GELNORM.

Таблица 4.2.2 – Время гелеобразования экспериментальных образцов связующего при различных температурах

Температура исследования, °C	Время гелеобразования, мин	
	Образец связующего в день изготовления	Образец после 45 сут. хранения при температуре (22 ± 3) °C
100	177	-
110	34	-
120	18	17

Исследование времени гелеобразования при 130°C для связующего, хранившегося 45 суток в лабораторных условиях (22±3°C), показало $\tau_{130^\circ\text{C}}=17$ минут. В процессе комнатного хранения в связующем происходит 1 стадия отверждения - удлинение олигомерных цепей с образованием линейных продуктов, что закономерно изменяет время гелеобразования. Сравнение с исходным значением (18 минут) свидетельствует о его снижении на 5% за 45 суток. Эти данные будут применяться при назначении режимов переработки препрегов на основе данного связующего.

4.3 Исследование термо- и физико-механических характеристик эпоксидного связующего при разных режимах отверждения

Методом динамического механического анализа (ДМА) были определены термомеханические свойства (T_g), а также физико-механические характеристики связующего. Связующее отверждали по разным температурно-временным режимам (табл. 4.3.1). Наиболее эффективным температурно-временным режимом отверждения является: 100°C – 1 час, 130°C – 3 часа. Это приводит к образованию отвержденной матричной основы с $T_g = 148,0$, показателем скорости высвобождения энергии G_q , КДж/м²=1,4, показателем трещиностойкости K_q , МПа√м= 2,05 и прочностью при изгибе σ (МПа)=145.

Таблица 4.3.1 – Характеристики отвержденных экспериментальных образцов эпоксидного связующего в зависимости от режима отверждения

Режим отверждения	Температура стеклования, °C	Скорость высвобождения энергии, G_q , КДж/м ²	Трещиностойкость, K_q , МПа√м	Прочность при изгибе, σ (МПа)
100°C - 1 ч 130°C - 3 ч	148	1,4±0,13	2,05±0,21	145±10
130°C - 3 ч	150	0,93±0,43	1,38±0,21	121±5
100°C - 1 ч 130°C - 1 ч	141	1,07±0,22	2,06±0,31	133±4
100°C - 1 ч 130°C - 2 ч	154	1,10±0,15	1,53±0,24	135±3
100°C - 1 ч 130°C - 4 ч	156	1,12±0,15	1,70±0,22	137±5
140°C - 1 ч	127	0,78±0,12	1,34±0,31	121±4

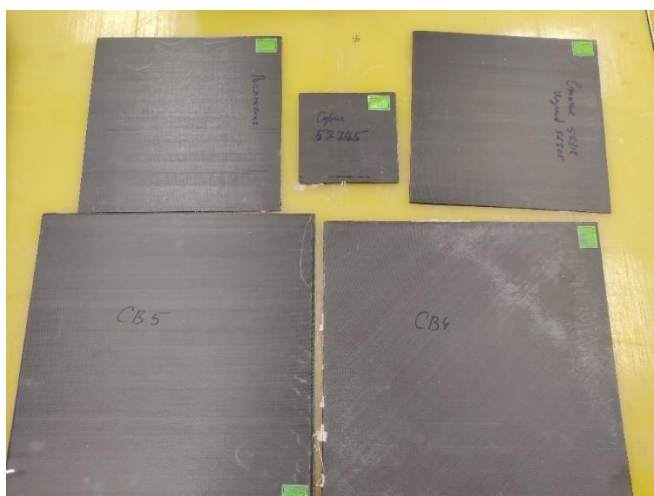
5 Получение композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных связующих

Экспериментальные партии препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (диапазон 30 до 75 г/м²) были изготовлены на мощностях АО «Препрег-СКМ». Для этого использовалась опытно-промышленная пропиточная установка. Перечень партий представлен в таблице 5

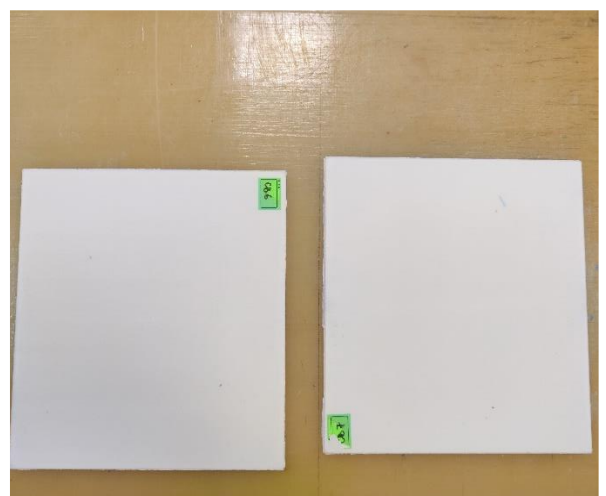
Таблица 5 – Экспериментальные партии препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью

Наименование препрега	Армирующий наполнитель	Поверхностная плотность наполнителя
UD	Углеродное волокно UMT49S-12K	50
Э130П	Стеклоткань Э1-30П (90)	27
AF36-36	Арамидная ткань HT-AFF-36	36

Из образцов экспериментальных партий препрегов методом вакуумного формования в сушильном шкафу были изготовлены панели и пластины (рисунок 5), предназначенные для последующей вырезки образцов с целью проведения физико- механических испытаний.



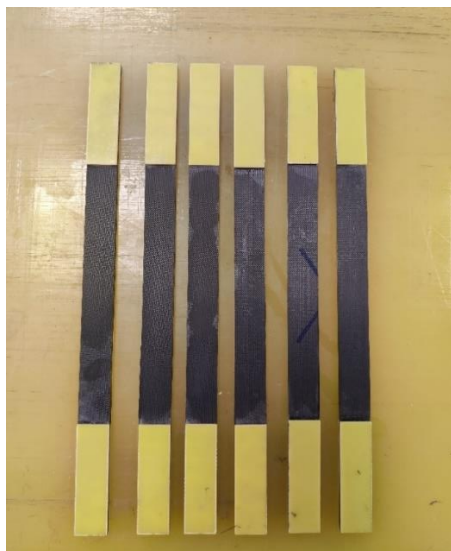
а)



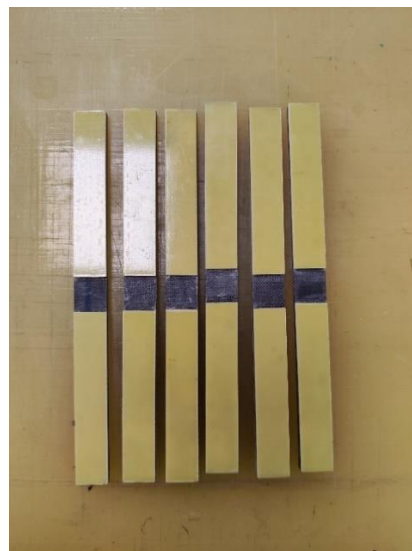
б)

Рисунок 5 – Отвержденные панели: а) панели углепластика; б) панели стеклопластика

Далее в соответствии с разработанными программами и методиками, из панелей методом механической обработки были вырезаны образцы для проведения физико- механических испытаний. На рисунке 5.1 представлены образцы для испытаний на растяжение и сжатие, вырезанные на фрезерном станке.



а)



б)

Рисунок 5.1 – Образцы на физико-механические испытания: а) образцы на растяжение; б) образцы на сжатие

Таблица 5.1 – Результаты испытаний образцов препрегов на основе стекло- и углепластика и связующего с верхним слоем поверхностной плотностью

Вид испытаний	Стандарт	Результаты испытаний ПКМ		
		Углеродное волокно UMT49S-12K	Стеклоткань Э1-30П	Арамидная ткань HT-AFF-36
Поверхностная плотность наполнителя, г/м ²	ГОСТ Р 56796	49,2	22,9	34
Предел прочности при растяжении [0], σ_+ , МПа	ГОСТ Р 56785	2226±113	376±19	476±16
Модуль упругости при растяжении [0], E_+ , ГПа		136,4±4,8	17,4±0,4	25,2±0,2
Предел прочности при сжатии [0], σ_- , МПа	ГОСТ Р 56812	598±46	409±20	130±3

Модуль упругости при сжатии [0], E , ГПа		110,2±8,4	18±0,2	21,4±0,4
Предел прочности при изгибе [0], σ_F , МПа	ГОСТ Р 56805	1240±35	486±13	334±12
Модуль упругости при изгибе [0], E_F , ГПа		114±3,0	15±0,2	14,3±1,11
Кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге, τ_{13} , МПа	ГОСТ Р 57745	59,8±2,2	59,3±1,3	28,3±0,4
Прочность при сжатии после воздействия удара, σ_{CAI} , МПа	ГОСТ 33495	205,9 ±21,0	-	-

Таким образом разработанное связующее является уникальным, так как подходит для всех видов наполнителей и для всех поверхностных плотностей наполнителя.

Проведена оценка патентоспособности состава и технологии получения связующего. Был проведен патентный поиск и далее получен патент: патент на изобретение № 2854311 «Эпоксидное связующее, препреги на его основе и гибридное изделие, выполненное из них».

6 Разработка технологии изготовления углепластиков со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м² до 75 г/м²)

6.1 Технология формования

Определение технологии изготовления пластика из препрегов – это один из главных этапов. Данный этап задает качество, стоимость и производительность готового изделия. Среди основных методов выкладки и формования препрегов выделяют вакуумное и автоклавное формование, прессование, автоматическую намотку, а также роботизированную выкладку лент. Подробное описание перечисленных методов, а также достоинства и недостатки содержатся в таблице 6.1.1.

Таблица 6.1.1 – Методы выкладки и технологии формования препрегов

Метод	Описание метода	Преимущества	Недостатки
Вакуумное формование	Ручная выкладка слоев препрегов в технологической оснастке, последующая сборка вакуумного пакета, а также вакуумирование и формование материала в печи при атмосферном давлении (без избыточного давления)	Позволяет изготавливать крупногабаритные детали со сложной геометрией. Обеспечивает высокое качество и хорошие физико-механические свойства. Не требует автоклава, что значительно удешевляет производство	Отсутствие внешнего давления при вакуумном формовании ухудшает механические свойства. Лицевая панель получается хуже, чем при использовании методов с высоким давлением
Автоклавное формование	Ручная выкладка препрегов в форму, сборка вакуумного пакета, затем вакуумирование и автоклавное формование под высоким давлением	Данный метод позволяет изготавливать изделия со сложной геометрией, обеспечивая при этом отличное качество поверхности и превосходные физико-механические свойства готового продукта	Дорогое оборудование (автоклав) Ограничение максимального размера детали Нужны высококвалифицированные и высококвалифицированные специалисты и сотрудники
Прессование	Процесс формования преформы из препрега происходит под высоким давлением при смыкании двух нагретых полуформ	Высокая скорость производства. Идеальная двухсторонняя поверхность Стабильная повторяемость результатов	Высокая стоимость изготовления пресс-форм Наличие ограничений по геометрической сложности и габаритным размерам изготавливаемых изделий

Анализ таблицы 6.1.1 свидетельствует о преимуществе автоклавного метода и прессования в качестве изделий за счет внешнего давления. Однако результаты испытаний (таблица 6.1.1) показывают, что характеристики образцов, полученных вакуумным методом, находятся на высоком уровне, поэтому было принято остановиться именно на нем. Таким образом, для получения препрегов из угле-, стекло- и органоволокон с применением вакуумного формования - достаточно для получения изделий с требуемыми свойствами. Еще одно важное преимущество - более низкая стоимость вакуумного метода по сравнению с автоклавным и прессованием. Связующее разработано для обоих типов формования, что при наличии автоклава позволяет использовать и его. Однако вакуумная технология без избыточного давления является оптимальным компромиссом по критериям стоимости, качества и технологичности. Благодаря современным высокопрочным наполнителям и термореактивным связующим, вакуумное формование является перспективным методом для производства конструктивных деталей.

Механические свойства ПКМ, получаемого по технологии вакуумного формования, зависят как от характеристик исходных компонентов (армирующий наполнитель, полимерная матрица), так и от ориентации волокон. Расположение волокон в матрице должно быть организовано так, чтобы обеспечить оптимизацию механических свойств композита.

Технологический режим формования был выбран: 100 °C - 1 час 130 °C - 3 часа. Данные значения были выбраны: для максимального снижения вязкости связующего, для удаления остатков воздуха и для достижения оптимального времени гелеобразования. Основным принципом получения ПКМ является создание комбинации армирующего наполнителя и матрицы. Наполнение радикально меняет свойства полимера, причем оно же и влияет на механику композита не меньше, чем связующее. Наполнитель служит эффективным рычагом управления характеристиками и повышения конструктивных свойств матрицы.

Добавление волокнистого наполнителя при отверждении связующего увеличивает пористость и удельную поверхность системы. Адсорбционное взаимодействие на границе «связующее- наполнитель» меняет кинетику

отверждения и свойства готового полимера, причем характер влияния зависит от природы волокон. Это учитывают при подборе режимов отверждения препрегов для арированных композитов.

Кинетические параметры отверждения связующего в органоткани и углепрепрегах изучали с помощью ДСК в диапазоне температур 30-300 °С при динамическом нагреве со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота. Результаты представлены на рисунке 6.1.1 и в таблице 6.1.2.

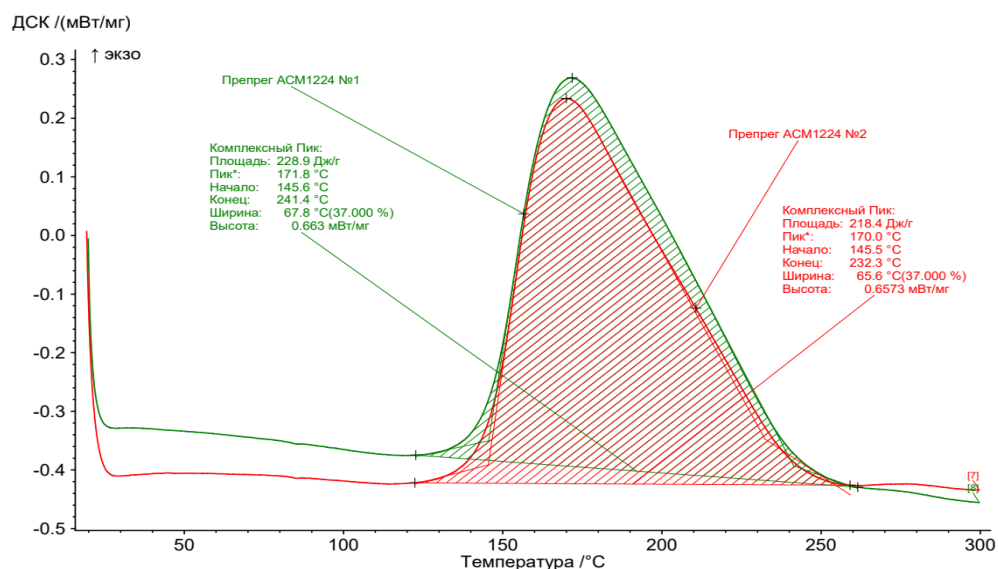


Рисунок 6.1.1 – Диаграмма ДСК процесса отверждения образцов препрегов на основе стекло- и углеволокна и связующего: №1 – препрег на основе углеродного волокна марки UMT49S-12K-EP и связующего; №2 – образец препрега на основе стеклоткани марки Э1-30П (90) и связующего

Таблица 6.1.2 – Реакционная активность образцов препрегов на основе стекло- и углепластика и связующего

Характеристика		Препрег Углеродное волокно UMT49S-12K	Препрег Стеклоткань Э1-30П
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г		228,9	218,4
Температурный интервал пиков ДСК, °С	T_H	145,6	145,5
	T_M	171,8	170,0
	T_K	241,1	232,3

Сравнение кинетических параметров отверждения (рисунок 6.1.1, таблица 6.1.2) двух типов препрегов, полученные методом ДСК, выявило их высокую степень сходимости. В качестве образцов исследовались: 1 – углепрепрег на основе волокна UMT 49S-12K-EP и матрицы на основе связующего, 2 – стеклопрепрег на основе ткни Э1 30П и того же связующего. Результаты сравнения: Нормированный тепловой эффект реакций практически одинаковый, разница составляет всего 10,5 Дж/г. Температуры начала реакций практически идентичны: 145,6 °С – углеволокно и 145,5 °С – стеклоткань. Значения температур максимальной скорости отверждения (экзотермический пик) также близки: 171,8 °С – углеволокно и 170,0 °С – стеклоткань. Полученные близкие кинетические параметры позволяют сделать вывод о том, что есть возможность использовать одинаковый режим отверждения для обоих типов препрегов при изготовлении композиционных материалов.

6.2 Изготовление органопластиков со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м² до 75 г/м²)

Для изготовления органопластиков со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя был выбран вакуумный безавтоклавный режим формования: 1 час 100 °С и 130°С – 3 часа. Данный режим обеспечивает максимальное снижение вязкости связующего, хорошее удаление остаточного воздуха из преформы, а также оптимальное гелеобразование и продолжительность всего цикла формования изделия (рисунок 6.2.1, таблица 6.2.1)

Таблица 6.2.1 – Реакционная активность образцов препрегов на основе органо- и углепластика и связующего

Характеристика		Препрег Углеродное волокно UMT49S-12K EP	Препрег Арамидная ткань HT-AFF-36
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, ΔH , Дж/г		228,9	223,4
Температурный интервал пиков ДСК, °С	T_H	145,6	145,3
	T_M	171,8	170,2
	T_K	241,1	235,7

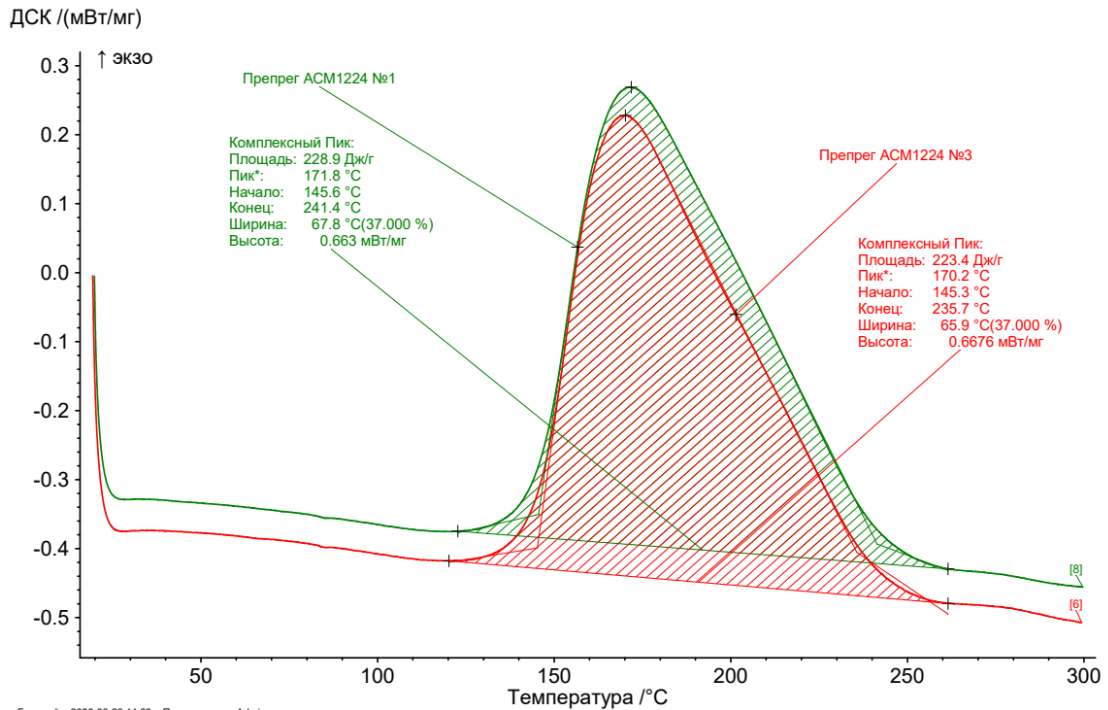


Рисунок 6.2.1 – Диаграмма ДСК процесса отверждения образцов препрегов на основе органо- и углеволокна и связующего: №1 –препрег на основе углеродного волокна марки UMT49S-12K-EP и связующего; №3 – образец препрега на основе арамидной ткани марки HT-AFF-36 и связующего

Поскольку кинетические параметры отверждения изученных препрегов оказались почти одинаковыми, это дает возможность сделать вывод о пригодности идентичных режимов отверждения при изготовлении композиционных материалов.

6.3 Исследование свойств и получение образцов гибридных ПКМ поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м² до 75 г/м²)

Сочетание разных наполнителей в гибридных ПКМ дает возможность получить уникальные свойства, которые недостижимы при использовании волокон одного типа. В данной работе комбинировали стеклянное и углеродное волокна, что позволило совместить высокую жесткость и низкую плотность углеволокна с ударной вязкостью и экономичностью стекловолокна. Для пластины Л1 использовалась укладка $[0/90]_{(35+35)}$, угленаполненный препрег чередовался со стеклонаполнителем через один слой (35 слоев угленаполнителя и 35 стеклонаполнителя). Для пластины Л2 также использовалась укладка $[0/90]_{(40+20)}$,

но стеклонаполнитель укладывался после двух слоев угленаполнителя (40 слоев угленаполнителя и 20 стеклонаполнителя). Рисунок 17 наглядно дает понять схему выкладки пластин. После формования вакуумным безавтоклавным методом образцы гибридных ПКМ были испытаны (таблица 6.3.1).

Таблица 6.3.1 – Результаты испытаний образцов препрегов на основе органо- и углепластика и связующего

Параметр	Стандарт	Результаты испытаний	
		Л1, [0/90] ₍₃₅₊₃₅₎	Л2, [0/90] ₍₄₀₊₂₀₎
Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139	1,544	1,504
Температура стеклования отвержденного ПКМ, °C	ГОСТ Р 57739	157	157
Предел прочности при сжатии [0], σ_s , МПа ν [%]	ГОСТ Р 56812	607±62	612±31
Модуль упругости при сжатии [0], E_s , ГПа ν [%]		81,0±3,1	102,1±4,8
Предел прочности при растяжении [0], σ_s , МПа ν [%]	ГОСТ Р 56785	1415±81	1611±75
Модуль упругости при растяжении [0], E_s , ГПа ν [%]		95,2±3,8	112,7±5,0

Увеличение наличия стеклопластика в препреге уменьшило прочность при растяжении – на 12%, модуля упругости при растяжении – на 12%, модуля упругости при сжатии- на 20%. В аэрокосмической отрасли коэффициент вариации физико- механических характеристик стремится к 5-7 %, для машиностроения – 10-15%. Полученный низкий коэффициент вариации показывает, то, что гибридный ПКМ обладает целостной структурой, без внутренних дефекто и расслоений.

Заключение.

Результатом исследования является разработанное модифицированное эпоксидное препреговое связующее с поверхностной плотностью наполнителя от 30 г/м², с повышенными теплостойкостью ($T_g = 145 \div 150$ °C), прочностными показателями ($\sigma_{\text{н}} = 145 \div 160$ МПа) и трещиностойкостью ($K1c = 1,910 \div 2,100$ МПа*м^{1/2}). Оно является уникальным, так как подходит для всех видов наполнителей и для всех поверхностных плотностей наполнителя.

Проведена оценка патентоспособности состава и технологии получения связующего. Был проведен патентный поиск и далее получен патент: патент на изобретение № 2854311 «Эпоксидное связующее, препреги на его основе и гибридное изделие, выполненное из них» [138].

Дальнейшее развитие технологии направлено на создание деталей конструкционного назначения, в частности, для изготовления лопатки вентилятора газотурбинного двигателя самолета, производство сверхлегких обшивок, лонжеронов и силовых элементов БПЛА, внутренних панелей салонов и элементов космических аппаратов.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Впервые было получено модифицированное эпоксидное препреговое связующее с поверхностной плотностью наполнителя от 30 г/м², с повышенными теплостойкостью ($T_g = 145 \div 150$ °C), прочностными показателями ($\sigma_{\text{н}} = 145 \div 160$ МПа) и трещиностойкостью ($K1c = 1,910 \div 2,100$ МПа*м^{1/2}). За основу полимерной матрицы применяли: низковязкую смолу на основе бисфенола А и относительно высоковязкую смолу на основе тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана. В качестве отверждающей системы использовали отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон, в комбинации с латентным отвердителем дициандиамином и несимметрично замещенной мочевины в качестве промотора отверждения. В качестве высокоэффективных модификаторов ударной прочности использовали каучуковые частицы типа «ядро-оболочка» и полисульфон.

2. Изучено влияние модификаторов на свойства эпоксидного связующего. Установлено, что введение каучуковых частиц приводит к повышению прочности при сдвиге ($\sigma = 117$ МПа) при содержании модификатора в концентрации 9 масс %. Использование же в качестве модификатора полисульфона увеличивает температуру стеклования ($T_g = 199$ °C), и трещиностойкость в 2 раза в сравнении с каучуковыми частицами.

3. Реокинетическим и калориметрическим методами исследована кинетика процесса отверждения модифицированных эпоксидных связующих при изотермической выдержке. Было установлено, что отверждение сопровождается микрогелеобразованием.

4. Показано, что введение эпоксидной смолы, содержащей 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке повышает константу скорости нарастания вязкости.

5. Разработан способ изготовления полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м² до 75 г/м²).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенева Т.А. Эпоксидные связующие для создания трудногорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов / Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, А.В. Орлов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 11. – С. 14 – 23.
2. Amacher R. Thin ply composites: Experimental characterization and modeling of size effects. / R. Amacher, J. Cugnoni, J. Botsis, L. Sorensen, W. Smith, C. Dransfeld // Composites Science and Technology. – 2014. – V. 20. – Is. 2. – P.101-121. DOI: 10.1016. (*Scopus, Web of Science*)
3. Huang C. Exploration relation between interlaminar shear properties of thin-ply laminates under short-beam bending and mesostructures / C. Huang, M. He, Y. He, J. Xiao, J. Zhang, S. Ju // Journal of Composite Materials. – 2018. – V.11 – Is. 2. – P. 2375-2386. DOI: 10.1177/0021998317745586. (*Scopus, Web of Science*)
4. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов / М.С. Дориомедов // Труды ВИАМ. – 2020. – № 6. – С. 29-37.
5. Chen Z. Study on the Performance of Composite-Modified Epoxy Resin Potting Adhesive for Repairing Oblique Cracks / Z. Chen, Z. Li, Z. Ran, Y. Zhang, F. Lin, Y. Zhou // Materials. – 2025. – V.18. – Is. 13. – P. 3197-3222. DOI: 10.3390/ma18133197. (*Scopus, Web of Science*)
6. Amacher R. New design opportunities using thin-ply composites. / R. Amacher, W. Smith, J. Botsis, C. Dransfeld, J. Cugnoni // JEC Composites Magazine. – 2015. – V.2 – Is.2. – P. 38-40. DOI: 10.1016/j.jecm.2015.05.005. (*Scopus, Web of Science*)
7. El-Dessouky H. Spread Tow Technology for Ultra Lightweight CFRP Composites: Potential and Possibilities / H. El-Dessouky // Advanced Composite Materials: Properties and Applications, – 2017. – V. 26 – Is. 2. – P. 323-348. DOI:10.1515/9783110574432-006. (*Scopus, Web of Science*)
8. Кулик, В.И. Армирующие волокна для композиционных материалов/ В.И. Кулик, А.С. Нилов // учебное пособие; Балт. гос. техн. ун-т. – 2019. – С. 1-60.
9. Гусева Р.И. Производство изделий из полимерных композитных материалов в самолетостроении / Р.И. Гусева// учебное пособие для студентов высших учебных заведений РФ; Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО "Комсомольский-на-Амуре гос. технический ун-т. – 2013. – № 1. – С. 134

10. Тимошков П. Н. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения /П.Н. Тимошков, Д.И. Коган// Труды ВИАМ. – 2013. – №4. – С. 24
11. Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы/ В.А. Бобылев // Композитный мир. – 2006. – № 6. – С. 14 – 17.
12. Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения/ И.И. Соколов, А.Е. Раскутин // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2013. – № 4. – С. 0-9.
13. Ngo Tri-Dung Composite and Nanocomposite Materials - From Knowledge to Industrial Applications / Ngo Tri-Dung // Introduction to Composite Materials, – 2020. V. 27. – Is. 2. – P. – 1-27. DOI:10.5772/91285. (*Scopus, Web of Science*)
14. Чурсова Л.В. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения / Л.В. Чурсова. Т.А. Гребенева, Н.Н. Панина, А.И. Цыбин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2015. – № 8. – С. 13-17.
15. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин // Научные основы и технологии. – 2009. – 379 С.
16. Campbell F.C. Matrix Resin Systems. In: ASM International, editor. Structural Composite Materials/F.C. Campbell // A S M International. – 2010. – V. 37. – Is. 2. –P. 63–100. (*Scopus, Web of Science*)
17. Zotti A. Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives /A. Zotti, S. Zuppolini, M. Zarrelli, A. Borriello // Adhesives - Applications and Properties. InTech. – 2016. –V 32. –Is.2. – P. 237–269. DOI:10.5772/65250. (*Scopus, Web of Science*)
18. Unnikrishnan K.P. Toughening of epoxy resins/ K.P. Unnikrishnan, E.T. Thachil // Designed Monomers and Polymers. – 2006. – V 9. – P. 1-25. DOI: 10.1163/156855506776382664. (*Scopus, Web of Science*)
19. Чурсова Л.В. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина. – Санкт-Петербург : Профессия, 2020. – 574 с.
20. Еселев А.Д. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра/А.Д. Еселев, В.А. Бобылев // Лакокрасочная промышленность. – 2009. – № 9. – С. 12-16.
21. Weiping L. Morphology and Performance of Epoxy Nanocomposites Modified with Organoclay and Rubber/L. Weiping, V. Suong and P. Martin// Polymer Engineering

Science. –2004. – V. 44. –P. 1178-1186. DOI:10.1002/pen.20111. (Scopus, Web of Science)

22. Mallick P.K. Fiber-Reinforced Composites: Materials/ P. K. Mallick// Manufacturing, and Design, 3rd ed., Boca Raton: CRC Press. – 2007. –V.3. –P.638. ISBN 978-1420005981 (Scopus, Web of Science)

23. Hamerton Recent Developments in Epoxy Resins/ Hamerton // England: Rapra Technology Ltd. – 1996. –V. 8. –Is. 7. – P. 186. ISBN-10 1859570836

24. Карпинский Д.Н. Экспериментальное определение трещиностойкости образцов / Д.Н. Карпинский// Методические указания к лабораторной работе практикума специализации для студентов специальности "Механика". Ростов-на-Дону, Ростовский государственный университет. – 2003. – С. 25

25. Moore D.R. Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers / D.R. Moore, A. Pavan, J.G. Williams // Adhesives and Composites ELSEVIER Science Ltd, Oxford, UK. – 2001. – V. 1. – P. ISBN 978-0080531960

26. Бородулин А.С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов / А.С. Бородулин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 6. – С. 51-57.

27. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин // Московский технологический институт «ВТУ» Изд. НОТ. – 2013. –№15. – С. 822.

28. Bello S.A. Epoxy resin-based composites, mechanical and tribological properties / S.A. Bello, J.O. Agunsoye, S.B. Hassan, M.G. Zebase Kana, I.A. Raheem // Tribology in Industry. – 2015. – V. 37. – Is. 4. – P. 500-524.

29. Oyanguren P.A. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends / P.A. Oyanguren, M.J. Galante, K. Andromaque // Polymer. – 1999. – V. 40. – P. 5249-5255.

30. Rafique I. Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review / I. Rafique, A. Kausar, Z. Anwar, B. Muhammad // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2016. – V. 55. – Is. 3. – P. 312–333. DOI: 10.1080/03602559.2015.1070874. (Scopus, Web of Science)

31. Кочнова З.А. Эпоксидные смолы и отвердители/ З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых// промышленные продукты. – М.: ООО Пэйнт-Медиа. – 2006. –№ 1. – С. 200

32. Thoseby M. R. Recent advances with glycidylamine resins // M.R. Thoseby, B. Dobinson, C.H. Bull// *British Polymer Journal*. – 1986. –V. 18. –Is. 5. –P. 286–291.

33. St John A. Diglycidyl amine-epoxy resin networks: kinetics and mechanisms of cure / A. St John, G. George // *Progress in Polymer Science*. – 1994. –V. 19. – Is. 1. – P. 755–795

34. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители/ Л. Мошинский // Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд. – 1995. – С. 370.

35. Kara B.G. Synthesis and Characterization of Polyethylenimine-Based Urea-Containing Polymers and Their Application as Thermal Latent Curing Agents for One-Component Epoxy Resins / B.G. Kara, A.E. Atespare, B.S. Ali, U.B. Dizman // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2026. – V. 8. – Is. 3. – P. 2146–2157. DOI: 10.1021/acsapm.5c04241. (*Scopus, Web of Science*)

36. Коган Д.И. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения для спортивной индустрии/ Д.И. Коган, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, Е.И. Голиков, Т.С. Уткина, Ю.А. Баторова // *Пластические массы*. – 2019. –№3-4. – С. 39-42

37. Burmitsky M. Study of modified epoxy prepreg binders curing process / M. Burmitsky, I. Gorbunova, T. Grebeneva, E. Kostandyan // *Journal of polymer research*. – 2026. – V. 33 . – P. 219. DOI:/10.1007/s10965-026-04937-z. (*Scopus, Web of Science*)

38. Мишкин С.И. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения / С.И. Мишкин, С. С. Малаховский // *Труды ВИАМ*. – 2019. – №5. –С. 77

39. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол/В.А. Бобылев// *Композитный мир*. – 2006. – № 7 – С. 20 – 24.

40. Кузнецова В.А. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия/ В.А. Кузнецова, И.С. Деев, Э.К. Кондрашов, Г.В. Кузнецов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – №11. – С. 38–41

41. Varma I. Thermosetting resin-properties/ I. Varma, V. Gupta// *Comprehensive Composite Materials*. – 2000. –V.2. –Is. 1. – P. 1-56. DOI: /10.1016/B0-08-042993-9/00177-7. (*Scopus, Web of Science*)

42. Симонов-Емельянов И.Д. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным

отвердителем / И.Д. Симонов-Емельянов, А.Н. Трофимов, П.В. Суриков, Л.К. Щеулова // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5. – № 3. – С. 102-107.

43. Бурмицкий М.С. Изучение процесса отверждения модифицированных эпоксидных препреговых связующих методом дифференциальной сканирующей калориметрии / М.С. Бурмицкий, И.Ю. Горбунова, Т.А. Гребенева, Е.С. Костандян // Химическая промышленность сегодня. – 2026. – № 2. – С. 52-59.

44. Wan J. Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener/ J. Wan, B.G. Li, H. Fan, Z.Y. Bu, C.J. Xu // *Thermochimica Acta*. – 2010. – V. 511. – Is. 1-2. – P. 51–58. DOI:10.1016/j.tca.2010.07.024. (*Scopus, Web of Science*)

45. Чурсова Л. В. Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения / Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин, Н.Н. Панина, А.И. Ткачук, И.В. Терехов // Труды ВИАМ. – 2016. – №6. – С. 42.

46. Ткачук А.И. Диаминодифенилсульфон: получение, применение, перспективы / А.И. Ткачук, Л.В. Чурсова, М.А. Ким, Я.М. Гуревич, Н.Н. Панина, А.Н. Бабин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – №10. – С. 30–42.

47. Л.А. Петько Эпоксидные композиции с длительной жизнеспособностью/ Л.А. Петько, Э.С. Белая// Химическая промышленность. Обзорная информация. Серия Эпоксидные смолы и материалы на их основе, НИИТЭХИМ. –1983. – С. 29.

48. Chaloupka A. Dielectric and rheological study of the molecular dynamics during the cure of an epoxy resin / A. Chaloupka, T. Pflock, R. Horny, N. Rudolph, S.R. Horn // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. – 2018. – V. 56. – Is. 12. – P. 907-913. DOI:10.1002/polb.24604. (*Scopus, Web of Science*)

49. Uflyand I.E. Recent advances in the study of structure and properties of fiber composites with an epoxy matrix / I.E. Uflyand, V.I. Irzhak // *Journal of Polymer Research*. – 2021. – V. 28. – P. 1-18. DOI: 10.1007/s10965-021-02783-9. (*Scopus, Web of Science*)

50. Galy J. Study on the mechanism of 1-cyanoguanidine cure of epoxy resins using model compounds / J. Galy, D. Gulino, J.P. Pascault, Q.T. Pham// *Makromol. Chem.* – 1987. – V. 188. – Is 1. – P. 7–19. DOI:10.1002/macp.1987.021880102. (*Scopus, Web of Science*)

51. Чурсова Л.В. Изучение отверждения системы дициандиамида - эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины методом импульсного ЯМР / Л.В. Чурсова, А.И. Ткачук, Н.Н. Панина, Я. М. Гуревич, А.Н. Бабин, Г.В. Малков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2015. – № 3. – С. 35-39.

52. Lee J.M. Development of vacuum-assisted prepreg compression molding for production of automotive roof panels / J.M. Lee, B.M. Kim, D.C. Ko // Composite Structures. – 2026. – V. 213. – P. 144-152. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.01.092. (*Scopus, Web of Science*)

53. Григорьев М.М. Особенности изготовления ПКМ методом вакуумного формования препрега / М.М. Григорьев, Д.И. Коган, Ю.А. Гусев, Я.М. Гуревич// Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №3. – С. 67-71.

54. Панина Н.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов/ Н.Н. Панина, М.А. Ким, Я.М. Гуревич, М.М. Григорьев, Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин// Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – №10. – С. 18-27.

55. Kazakov S.I. Cure of Epoxy Oligomer ED-20 with Dicyanodiamide / S.I. Kazakov, M.L. Kerber, I.Yu. Gorbunova // Polymer Science. Series A. – 2005. – V. 47. –Is.9. – P. 942–947.

56. Fedtke M. Curing of epoxy resins with dicyandiamide / M. Fedtke, F. Domaratus, A. Pfitzmann // Polymer Bulletin. – 1990. – V. 23. –Is.4. – P. 381–388. DOI:10.1007/BF00294867. (*Scopus, Web of Science*)

57. Pfitzmann A. Epoxy resin curing by dicyandiamide using model compounds/ A. Pfitzmann, K. Schlothauer, M. Fedtke// Polymer Bulletin. –1991. – V. 27. – P. 59–66. DOI:10.1007/BF00296326. (*Scopus, Web of Science*)

58. Hagnauer G.L. Dicyandiamide analysis and solubility in epoxy resins / G.L. Hagnauer, D.A. Dunn // Journal of Applied Polymer Science. – 1981. – V. 26. – Is.6. – P. 1837–1846. DOI:10.1134/S1995421215020057. (*Scopus, Web of Science*)

59. Петрова А.П. Клеящие материалы/ А.П. Петрова// Справочник. Под ред. чл. -корр. РАН, д-ра техн. наук Е. Н. Каблова, д-ра техн. наук С. В. Резниченко. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина». – 2002. –С. 196.

60. Литвинов В.Б. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе/ В.Б. Литвинов, М.С. Токсанбаев, И.С. Деев, Л.П. Кобец, Д.Ю. Рябовол, В.А. Нелюб// Материаловедение. – 2011. – № 7. – С. 49-56.

61. Amdouni N. Thermosetting Polymers / N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Garard, J-P // Pascault Polymer. – 1990. – V. 3111. –P. 496. ISBN 0824744055, 9780824744052.
62. Barwich J. Curing of epoxy resins with dicyandiamide and monuran / J. Barwich, D. Guse, H. Brockmann // Adhasion. – 1989. –V. 33. – P. 27.
63. Zhang M.R. A Review of the Epoxy Resin/ M.R. Zhang // Toughening. – 2003. – P. 1-16. DOI:10.1163/156855506776382664. (*Scopus, Web of Science*)
64. Glazer J. Monolayer Studies of Some Ethoxylin Resin Adhesives and Related Compounds/ J. Glazer// Polymer Science. –1954. –V.13. – P.355-369.
65. Coyard H. Resins for surface coatings / H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck// acrylics and epoxies. Wiley and Sons. – 2001. –V. 1. – Is. 2. – P. 380. ISBN: 0471978949.
66. Dowd R. Epoxy Resind technology / R. Dowd // Interscience Publishers. – 1968. –V. 1. –Is.1. –P. 292
67. Varma I.K. Thermosetting resin-Properties/ I.K. Varma, V.B. Gupta// Comprehensive Composite Materials, A. Kelly and C. Zweben, Editors. – 2000. – P. 1-56. DOI:10.1016/B0-08-042993-9/00177-7. (*Scopus, Web of Science*)
68. Niu M.C.Y. Composite airframe structures-Practical / M.C.Y. Niu // design information Hong Kong Conmilit Press Ltd. – 1992. –V.1. – P. 664. ISBN 9627128066, 9789627128069
69. Quan D. Effect of core–shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer/D. Quan, A. Ivankovic // Polymer. – 2015. – V. 66. – P. 16-28. DOI:10.1016/j.polymer.2015.04.002. (*Scopus, Web of Science*)
70. Becu L. Fracture behavior of epoxy polymers modified with core-shell rubber particles / L. Becu, A. Maazouz, H. Sautereau, J.F. Gerard // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – V. 65. –Is. 12. – P. 2419-2431.
71. Giannakopoulos G. Toughening of epoxy using core–shell particles / G. Giannakopoulos, K. Masania, A. Taylor // Journal of Materials Science. – 2011. – V. 46. – Is. 2. – P. 327-338. DOI:10.1007/s10853-010-4816-6. (*Scopus, Web of Science*)
72. Kinloch A.J. The toughness of epoxy polymers modified with silica nanoparticles / A. Kinloch, T.H. Hsieh, K. Masania // ECF18, Dresden. – 2010. – V. –P. 8. DOI 10.1007/s10853-009-4064-9. (*Scopus, Web of Science*)

73. Железняк В.Г. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения / В.Г. Железняк, Л.В. Чурсова // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – № 1. – С.47-50.

74. Park H. Carbon fiber-reinforced plastics based on epoxy resin toughened with core shell rubber impact modifiers / H. Park, H. Jung, J. Yu, M. Park, S. Kim, S // *e-Polymers*. – 2015. – V. 15. – Is. 6. – P. 369-375. DOI: 10.1515/epoly-2015-0068. (*Scopus, Web of Science*)

75. Чалых А.Е. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры/А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, А.Е. Бухтеев, А.В. Шапагин// *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2003. –Т. 45. – № 7. – С. 1148–1159.

76. Kim B.S. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups / B.S Kim, T. Chiba, T. Inoue // *Polymer*. – 1995. – V. – 36. – P.43-47. DOI: 10.1016/0032-3861(95)90673-P. (*Scopus, Web of Science*)

77. Тимошков П.Н. Липкость и возможность использования препрегов для автоматизированных технологий/ П.Н. Тимошков, М.Н. Усачева, А. В. Хрульков// *Труды ВИАМ*. –2018. – №8. – С.38-46.

78. Тимошков П.Н. Современные технологии полимерных композиционных материалов, получаемых методом пропитки расплавленным связующим/ П.Н. Тимошков, А.В. Хрульков // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* – 2014. – № 8. – С. 11.

79. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров/ И.Ю. Аверко-Антонович// *Казань: КГТУ*. – 2002. – С. 604.

80. Виноградов Г.В. Реология полимеров/Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин// *Москва, Химия*. – 1977. –С. 440.

81. Малкин А.Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров/ А.Я. Малкин, С. Г. Куличихин// *Москва, Химия*. – 1985. – С. 240

82. Winter H.H. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point/ H.H. Winter, F. Chambon // *Journal of rheology*. – 1986. – V. 30. –Is. 2. – P. 367-382. DOI:10.1122/1.549853. (*Scopus, Web of Science*)

83. Strong A.B. Fundamentals of Composites Manufacturing/A.B. Strong // *Materials, Methods, and Applications*. Dearborn: SME. – 2008. – P. 620. ISBN-0872638545.

84. Пат. RU2020111913А государство Япония, МПК C08J5/04 композиция термоотверждающейся смолы для фиброармированного композитного материала, предварительная заготовка, фиброармированный композитный материал и способ производства фиброармированного композитного материала/ Масанори Х., Нобуюки Т.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Российская электроника» – № 2020 111 913; заявл. 28.04.2020; опубл. 28.10.2021 Бюл. № 31. – 2 с.

85. Пат. JP6617367B2 государство Япония, МПК C08G59/38, C08J5/24 Представлен матричный материал, который может эффективно улучшить характеристики композитных материалов, армированных органическими волокнами, такие как прочность структуры и термостойкость/ Кэнъити Д.; заявитель и патентообладатель Honda Motor Co Ltd Префектура Фукуи – № 6617367B2; заявл. 12.11.2014; опубл. 12.11.2019 Бюл. № 21. – 17 с.

86. Пат. KR101364582B1 Республика Корея, МПК D01F9/12; D02J1/18 Метод и устройство для разделения углеродных волокон/ Чой Дай Кю; заявитель и патентообладатель Компания New Power Prazma Co., Ltd. – № 101364582B1; заявл. 05.03.2012; опубл. 18.02.2014 Бюл. № 2 С.12.

87. Пат. CN112277338А Китайская Народная Республика (КНР), МПК B29C67/04; B29C70/34; B29C70/54 Устройство и способ эффективного изготовления непрерывного армированного волокнами композитного материала под любым углом/ Чао Сюэни; Ллю Минюэ; Гуй Чжэнчжэн; Лю Ао; Чжэн Цзямэй; Вэй Сэньсэнь; Чэнь Сюэянь заявитель и патентообладатель Научно-технический университет Шаанси – № 112277338А; заявл. 30.09.2020; опубл. 29.01.2021 Бюл. № 2 С.23.

88. Пат. CN104178847А Китайская Народная Республика (КНР), МПК D01F9/12 Устройство для расширения пучка углеродного волокна/ Юй Синцзе заявитель и патентообладатель компания TIANJIN ONLYTOP HI-TECH MATERIAL Co Ltd – № 104178847А; заявл. 29.07.2014; опубл. 03.12.2014 Бюл. № 2 С.7.

89. Пат. CN109397714А Китайская Народная Республика (КНР), МПК B29C70/16; D01D11/02 Метод обработки для улучшения эффекта односторонней укладки и распределения волокон/ С. Сюньцзюнь заявитель и патентообладатель физическое лицо – № 109397714А; заявл. 16.08.2017 №; опубл. 01.03.2019 Бюл. № 2 С.5.

90. Пат. RU2462542C2, 2012. Российская Федерация, РФ, МПК D01D11/02; D02J1/18 Способ растяжения углеродной пряжи и установка для его реализации/ Кепман А.В., Малахо А.П., Занегин Ю.А., Лонгуэрас Д.Г., Галан Л.А., Лонгуэрас А. Г., Сартори М., Лисицин А.В., Белякин В.Б., Малюченков А.В., Авдеев В.В., Селезнёв А.Н. заявитель и патентообладатель ЗАО «ИНУМиТ» – №2462542C2; заявл. 23.12.2010; опубл. 27.09.2012 Бюл. № 18 С.11.

91. Пат. RU2435877C1, 2011. Российская Федерация, РФ, МПК D01F9/12; D02J1/18 Устройство для разбрасывания углеродных брикетов/ Кепман А. В., Малахо А. П., Занегин Ю.А., Лонгерас Д. Г., Лонгерас А. Г., Сартори М., Лисицин А.В., Белякин В.Б., Мальченков А.В., Авдеев В.В., Селезнев А.Н. заявитель и патентообладатель ЗАО «ИНУМиТ» – №2435877C1; заявл. 25.02.2011; опубл. 10.12.2011 Бюл. № 17 С.12.

92. Пат. RU103534U, 2011. Российская Федерация, РФ, МПК D01D11/02; D01D13/02; D01F9/12; D02J1/18; D06C3/00 Установка для выравнивания углеродного жгута/ Занегин Ю.А., Кепман А.В., Малахо А.П., Лонгуэрас Д.Г., Лонгуэрас А.Г., Марко С., Лисицин А.В., Белякин В.Б., Малюченков А.В., Авдеев В.В., Селезнев А.Н. . заявитель и патентообладатель ЗАО «ИНУМиТ» – №103534U; заявл. 23.12.2010; опубл. 20.04.2011 Бюл.11 С.2.

93. Пат. JP5326170B2, 2013. государство Япония, МПК C08J5/06; D02J1/18 Метод раскрытия пучка волокон, метод производства листов из распущенной пряжи и листов, армированных волокнами/Казумаса К. заявитель и патентообладатель Префектура Фукуи –№5326170B2; заявл. 25.05.2009; опубл. 30.10.2013 Бюл. 4 С. 40.

94. Пат. CN104862796A, 2017 Китайская Народная Республика (КНР), МПК D01D11/02 Устройство для распределения волокон воздушным потоком/ Хуан Бо, Цзян Бо, Чжун Мин, Юань Шоутон заявитель и патентообладатель Weihai baowei new material technology co ltd – №104862796A; заявл. 14.05.2015; опубл. 29.03.2017 Бюл. 12 С. 10.

95. Пат. RU2471900C1, 2013 Российская Федерация, РФ, МПК D02J1/18 Способ растяжения несвитой волокнистый материал и установка для его осуществления/ Малахо А.П., Малетский В.В., Кипман А.В., сорокина Н.Е., Занегин Ю.А., Авдеев В.В. заявитель и патентообладатель ЗАО «ИНУМиТ» – №2471900C1; заявл. 26.12.2011; опубл. 10.01.2013 Бюл. 1 С. 15.

96. Пат. CN106903909A, 2021 Китайская Народная Республика (КНР), МПК В29С70/50 Ультратонкий препрег и способ его получения/ Лецзя Л., Цзиньхоу В., Вэйвэй Я. заявитель и патентообладатель компания Tianjin onlytop hi-tech mat co ltd – №106903909A; заявл.07.03.2017; опубл. 30.06.2017 Бюл. 5 С. 13.

97. Пат. CN202702807U, 2013 Китайская Народная Республика (КНР), МПК В32В37/06; В32В37/24; D02J1/18 Устройство для равномерного распределения волокон/ Синмин Ч; Лецзя Л. заявитель и патентообладатель компания Beijing anglin maofeng high tech materials co ltd – №202702807U; заявл. 18.07.2012; опубл. 30.01.2013 Бюл. 3 С. 6.

98. Пат. CN107723872A, 2018 Китайская Народная Республика (КНР), МПК D02J1/18 Оборудование для ультразвукового расширения многожильного оптоволокна сухого типа и способ его применения/ Юэмин Л., Чжэнфэн Ц., Дэхао Я. компания заявитель и патентообладатель wuxi dinglin new material tech co ltd – №107723872A; заявл. 14.11.2017; опубл. 23.02.2018 Бюл.7 С. 9.

99. Пат. CN102002787A, 2011 Китайская Народная Республика (КНР), МПК D02J1/18; D02J13/00 Расширительное устройство из углеродного волокна/ Чжоу. Х. заявитель и патентообладатель компания daishan feizhou new material co ltd – №102002787A; заявл. 03.11.2010; опубл. 06.04.2011 Бюл. 3 С. 6.

100. Пат. DE102005052660B3, 2007 Федеративная Республика Германия, (ФРГ), МПК D01D10/02; D01F9/12 Устройство для разматывания жгута из углеродного волокна для формирования ленты из углеродного волокна состоит из электрического резистивного нагревателя и разматывателя/ Нестлер Ю., Феттерманн Ф., Ройхель Д. заявитель и патентообладатель mayer malimo Textilmaschf – №102005052660B3; заявл. 04.11.2005; опубл. 26.04.2007 Бюл. 2 С. 9

101. Пат. CN201581163U, 2010 Китайская Народная Республика (КНР), МПК D01F9/12; D02G3/38 Большое устройство для растяжения углеродного волокна/ Цзюнь Х., Ван Ч. заявитель и патентообладатель компания changzhou gunyuan warp knitting machinery co ltd – № 201581163U; заявл. 24.12.2009; опубл.15.09.2010 Бюл. 15 С. 5.

102. Пат. RU123415U, 2012. Российская Федерация, РФ, МПК D02J1/18 Устройство для равномерного распределения волоконного материала/ Столповский А.К., Протас С.Н. заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Аспро» – №123415U; заявл. 11.09.2012; опубл. 27.12.2012 Бюл. 36 С. 2.

103. Пат. DE102016208620A1, 2017. Федеративная Республика Германия, (ФРГ), МПК B29B15/08; B29B15/12 Устройство для разматывания пучка волокон, в частности пучка углеродных волокон/ Райх М. заявитель и патентообладатель компания Lindauer Dornier GmbH – № 102016208620A1; заявл. 19.05.2016; опубл. 23.11.2017 С. 20.

104. Пат. CN203977026U, 2014. Китайская Народная Республика (КНР), МПК D02J1/18; D02J13/00 Устройство для разматывания углеродного волокна с вибрацией / Чжу Я., Гуолян Ч., Сюй Я., Сумэй Ю., Чжэнчжи Л., Синьмяо Л., Лвчжоу С. заявитель и патентообладатель компания lianyungang yingyou textile machinery co ltd, jiangsu ying you frame co ltd – № 203977026U; заявл. 28.07.2014; опубл. 03.12.2014 С. 7.

105. Пат. CN106894139A, 2019. Китайская Народная Республика (КНР), МПК D02J1/18 Устройство для разматывания пряжи, характеризующееся многоосевой вибрацией углеродных волокон / Шэнфу В. заявитель и патентообладатель компания Juxing Composite Materials Technology Huizhou Co ltd – № 02J1/18; заявл. 17.12.2015; опубл. 26.02.2019 С. 14.

106. Панина Н.Н. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России/ Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин, Я.М. Гуревич// Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2014. – № 9. – С. 10-17.

107. Haung M.L. Mechanisms of Solidification of Epoxy-Amine Resins During Cure / M.L. Haung, J.G. Williams // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – P. 7423-7428. ISSN : 0024-9297.

108. Ткачук А.И. Влияние состава комплексной каталитической системы отверждения дициандиамида – несимметричная мочевины на тепловой эффект реакции полимеризации эпоксидиановых олигомеров/ А.И. Ткачук, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Я.М. Гуревич, А.Н. Бабин, Г.В. Малков// *Клеи. Герметики. Технологии*. –2014. – № 11. – С. 2-8.

109. Galos. J. Thin-ply composite laminates / J. Galos // *Composite Structures*. – 2020. – V 21. – Is. 1. – P. 12. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.111920. (*Scopus, Web of Science*)

110. Amacher R. Thin ply composites: Experimental characterization and modeling of size-effects / R. Amacher, J. Cugnoni, J. Botsis, L. Sorensen, W. Smith, C.

Dransfeld // *Composites Science and Technology*. – 2014. – V 101. – P 121–132. DOI:10.1016/j.compscitech.2014.06.027. (*Scopus, Web of Science*)

111. Yentl S. Recent advances in fibre-hybrid composites/ S. Yentl, V. Ignaas, L. Gorbatikh // *International Materials Reviews*. – 2018. – V 64. – Is.2. –P 35. DOI: 10.1080/09506608.2018.1467365. (*Scopus, Web of Science*)

112. Дебердеев Т.Р. Применение аппаратов вихревого слоя для ускорения химических реакций в низкоскоростных системах/ Т.Р. Дебердеев, В.В. Лексин, Р.Р. Билалов, Р.Я. Дебердеев, А.А. Берлин// Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 5. – С. 2-5.

113. Евдокимов А.А. Полимерный композиционный материал, изготавливаемый по технологии вакуумной инфузии с формообразованием при температурах до 40°C/ А.А. Евдокимов// диссертация ВАК РФ. – 2022. –С.116.

114. Вострокнутова Е.В. Определение массовой доли эпоксидных групп в эпоксидных смолах марок ЭД-20 и ЭД-16 методом спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне/ Е.В. Вострокнутова, В.М. Голик, А.В. Сапрыгин, М.А. Ябуров// *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 15. – № 4. – С. 462-469.

115. Chalykh, A.E. Diffusion in Epoxy Oligomers and Polymers. Self-Healing, Thermally and Electrically Conductive Resins/A.E. Chalykh, N.Y. Budylin, A.V. Shapagin// *Multifunctional Epoxy Resins. Engineering Materials*, Springer, Singapore. – 2023. –V.5. –P. 41-105. DOI:/10.1007/978-981-19-6038-3_3. (*Scopus, Web of Science*)

116. Aziz T. The epoxy resin system: function and role of curing agents/T. Aziz, F. Haq, A. Farid, L. Cheng, L.F. Chuah, A. Bokhari, M. Mubashir, D.Y. Tang, P.L. Show // *Carbon Letters*. – 2024. – V. 34. –P. 477-494. DOI:10.1007/s42823-023-00547-7. (*Scopus, Web of Science*)

117. Ilyina S.O. Epoxy Resin Highly Loaded with an Ionic Liquid: Morphology, Rheology, and Thermophysical Properties / S.O. Ilyina, I.Y. Gorbunova, M.L. Kerber, S.O. Ilyin // *Gels*. – 2025. – V. 11. – Is. 12. –P. 992. DOI: 10.3390/gels11120992. (*Scopus, Web of Science*)

118. Loban O.I. Curing rheokinetics of epoxy-amine composition / O.I. Loban, Yu.V. Olikhova, I.Yu. Gorbunova, N.V. Kostromina // *Thermochimica Acta*. – 2024. – V. 740. –P. 179825. DOI:10.1016/j.tca.2024.179825. (*Scopus, Web of Science*)

119. Białkowska A. Hybrid epoxy nanocomposites: Improvement in mechanical properties and toughening mechanisms – A review. / A. Białkowska, M. Bakar, W.

Kucharczyk, I. Zarzyka // *Polymers*. – 2023. – V.15. – P.31. DOI:10.3390/polym15061398. (*Scopus, Web of Science*)

120. Polunin S. Curing Kinetics and Phase Separation of Epoxy System Modified With Polyetherimide / S. Polunin, V. Shutov, I. Gorbunova, E. Khokhlova, K. Atamas, IO. Plyusnina, A.J. Shapagin // *Applied Polymer Science*. – 2026. –P. 12. DOI:10.1002/app.70753. (*Scopus, Web of Science*)

121. Malkin A.Y. Rheokinetics of curing of epoxy resins near the glass transition / A.Y. Malkin, S.G. Kulichikhin, M.L. Kerber, I.Y. Gorbunova, E.A. Murashova // *Polymer Engineering and Science*. – 1997. – V. 37. – Is. 8. – P.1322-1330. DOI: 10.1002/pen.11778. (*Scopus, Web of Science*)

122. Winter H.H. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point / H.H. Winter, F. Chambon // *Journal of Rheology*. – 1986. – P. 367-382. DOI:10.1122/1.549853. (*Scopus, Web of Science*)

123. Arinina M.P. Kinetics of Curing of epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry / M.P. Arinina, V.A. Kostenko, I.Y. Gorbunova, S.O. Il'in, A.Y. Malkin // *Polymer Science, Series A*. – 2018. – V. 60. – Is. 5. – P. 683-690. DOI: 10.1134/S0965545X18050012. (*Scopus, Web of Science*)

124. Białkowska A. Hybrid epoxy nanocomposites: Improvement in mechanical properties and toughening mechanisms/ A. Białkowska, M. Bakar, W. Kucharczyk, I. Zarzyka // *A review. Polymers*. – 2023. – V.15. – Is.6. – P.31. DOI:10.3390/polym15061398. (*Scopus, Web of Science*)

125. Jain P. Effect of structure on thermal behaviour of epoxy resins/ P. Jain// *European Polymer Journal*. – 2003. –V. 39. – Is. 1. –P. 181–187. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00191-X. (*Scopus, Web of Science*)

126. Xu Y. Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites/ Xu Y, Hoa S Van // *Composites Science and Technology*. – 2008. –V. 68. – Is. 3. – P. 854–861. DOI:10.1016/j.compscitech.2007.08.013. (*Scopus, Web of Science*)

127. Huang P. Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/ P. Huang, S. Zheng, J. Huang, Q. Guo // *polysulfone blends Polymer*. – 1997. – V. 38. –Is. 22. – P. 5565-5571.

128. Казаков С.И. Модификация эпоксидного олигомера термопластичными полимерами/ С.И. Казаков, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова // *Высокомолекулярные соединения. Серия А* г. – 2005 г. –№ 47 г. –С. 1691-1967.

129. Sherif G. Surface Treatment Effect on the Mechanical and Thermal Behavior of the Glass Fabric Reinforced Polysulfone / G. Sherif, D.I. Chukov, V.V. Tcherdyntsev, A.A. Stepashkin, M.Y. Zadorozhnyy, Y.M. Shulga, E.N. Kabachkov // *Polymers*. – 2024. – V. 16. – Is. 6. – P. 864-883. DOI: 10.3390/polym16060864. (*Scopus, Web of Science*)

130. Mansour G. Investigation of the dynamic mechanical properties of epoxy resins modified with elastomers/ G. Mansour, K. Tsongas, D. Tzetzis // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – V. 94. – Is. 1. – P.152-159. DOI:10.1016/j.compositesb.2016.03.024. (*Scopus, Web of Science*)

131. Raju T. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber/T. Raju, D. Yumei, H. Yuelong, Y. Le, P. Moldenaers, Y. Weimin, S. Thomas // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – Is.1. – P.278-294. DOI:10.1016/j.polymer.2007.11.030. (*Scopus, Web of Science*)

132. Raju T. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin – Effects of a liquid rubber inclusion / T. Raju, S. Durix, C. Sinturel // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – Is. 6. – P.1695-1710. DOI:/10.1016/j.polymer.2007.01.018. (*Scopus, Web of Science*)

133. Januszewski R. Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Novel Reactive Liquid Rubber-Based Systems / R. Januszewski, M. Dutkiewicz, M. Nowicki // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 2021. – V. 60. – Is. 5. – P.2178–2186. DOI:10.1021/acs.iecr.0c05781. (*Scopus, Web of Science*)

134. Mousavi S.R. Toughening of epoxy resin systems using core shell rubber particles: a literature review / S.R. Mousavi, S. Estaji, J.M. Raouf, A. Paydayesh, H.A. Khonakdar, M. Arjmand, E. Rostami., S.H. Jafari // *Journal of Materials Science*. – 2021. – V. 56. – Is. 33. – P. 18345-18367. DOI: 10.1007/s10853-021-06329-8. (*Scopus, Web of Science*)

135. Quan D. Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer / D. Quan, A. Ivankovic // *Polymer*. – 2015. – V. 66. – P. 16-28. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.002. (*Scopus, Web of Science*)

136. Gardner N. Dynamic Response of Nano-Scale Core-Shell Rubber Toughened Sandwich Composites / N. Gardner, S. Gupta, A. Shukla, S. Nolet // *Strain*. – 2014. – V. 50. – Is. 6. – P. 501-516. DOI: 10.1111/str.12104. (*Scopus, Web of Science*)

137. Чурсова Л.В. Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения / Л.В.

Чурсова, А.Н. Бабин, Н.Н. Панина, А.И. Ткачук, И.В. Терехов // Труды ВИАМ. – 2016. – № 6 (42). – С. 22-35.

138. Пат. 2854311 С1 Российская Федерация, Эпоксидное связующее, препреги на его основе и гибридное изделие, выполненное из них / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бурмицкий М.С., Байков И.Н., Савельев А.В., Лутошкина А.Е., Пушкарь А.Н., Багинская А.И.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Препрег - Современные Композиционные Материалы» - № 2025132737; заявл. 24.11.2025; опубл. 29.12.2025. Бюл. №. – 7с.