

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель:

Горбунова Ирина Юрьевна

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Косенко Екатерина Александровна

доктор технических наук, доцент, профессор кафедры производства и ремонта автомобилей и дорожно-строительных машин федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Подорожко Елена Анатольевна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

Ведущая организация:

Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»

Защита состоится «15» октября 2026 года в 16:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05,
доктор химических наук, доцент



Биличнко Ю. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 способность 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 характеристике 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 степенью 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 $\sigma_n = 145 \div 160$ МПа, а также повышенной трещиностойкостью критический коэффициент интенсивности напряжения образцов отвержденного связующего $K_{Ic} = 1,910 \div 2,100$ 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 ($K_{Ic} = 1,910 \div 2,100$ 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 площения.

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 трещинностойкостью, 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 площенного угленаполнителя, характеризуются незначительным разбросом в значениях прочности, что способствует снижению коэффициента вариации физико-механических свойств (показателя предела прочности образцов полимерных композиционных материалов при межслойном сдвиге) ~ 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 разработанного связующего = $7,1 \div 7,9$).

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 угленалполнитель; содержит волокнистый стеклоналполнитель; содержит волокнистый арамидный наполнитель; содержит комбинации препрегов на основе стекловолкна и плоского углеволкна; содержит комбинации препрегов на основе арамидного и плоского углеволкна.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, новизна, практическая и теоретическая значимость, а также сформулированы основные цели и задачи.

В **литературном обзоре**, представлен анализ научно-технической литературы, посвященной созданию связующих для ПКМ для создания сверхлёгких и гибридных конструкций. Описаны методы модификации эпоксидных связующих термопластами и эластомерными каучуковыми частицами.

В **экспериментальной части** дана характеристика объектов исследования, описаны методики получения модифицированных эпоксидных связующих, а также описаны методология и методы исследования.

В **главе обсуждение результатов** обоснован выбор смоляной составляющей, отверждаемой системы для создания эпоксидного связующего. Исследовано влияние различных марок полисульфонов и каучуковых частиц на процесс отверждения и физико-механические свойства эпоксидного связующего. Впервые получены ПКМ со сврехлегкой

степенью наполнения на основе разработанного модифицированного эпоксидного связующего.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Подбор смол для разработки эпоксидного связующего

На первом этапе создания препрегового связующего был проведен подбор смол. На основании калориметрических, реологических, термомеханических и физико-механических исследований для разработки связующего, применяемого в сверхлёгких ПКМ и энергоэффективности процесса полимеризации были выбраны смолы NPEL-127 и ЭМДА (рис. 1.1, 1.2, табл. 1.1).

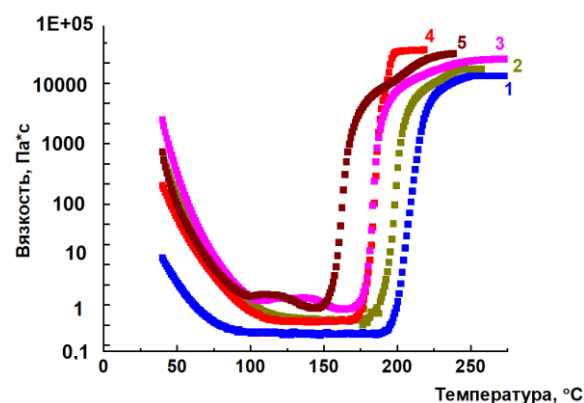
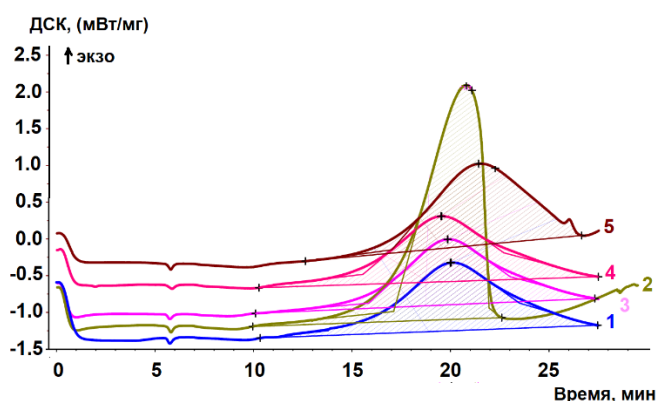


Рис. 1.1 – ДСК кривые отверждения композиций 1) NPEL-127+ ДДС; 2) ЭХД+ ДДС; 3) УП-643+ ДДС; 4) ЭМДА+ ДДС; 5) ЭН-6+ ДДС

Рис. 1.2 – Зависимость вязкости от температуры 1) NPEL-127+ ДДС; 2) ЭХД+ ДДС; 3) УП-643+ ДДС; 4) ЭМДА+ ДДС; 5) ЭН-6+ ДДС

Таблица 1.1. Термомеханические и физико-механические характеристики смол отвержденных ДДС

№ п/п	Композиция	Нормированный 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

Выбранные эпоксидные смолы с различными физико-химическими показателями (таблица 1.1.) и реологическими характеристиками дают возможность легкого регулирования конечных характеристик разрабатываемой экспериментальной композиции и будут способствовать созданию расплавленного эпоксидного связующего для препреговой технологии, обеспечивающего хорошую пропитку пакета наполнителя, с оптимальными показателями вязкости, липкости, текучести и драпируемости, а также формирующее отвержденную полимерную матрицу с высокой плотностью поперечной связи с повышенными прочностными свойствами.

1.2. Подбор отверждающей системы

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 1.2.1). ДДС может быть введен в состав смолы в чистом виде, в виде пасты ДЦДА с ускорителем и в виде комбинации пасты ДЦДА с ускорителем и чистым ДДС. Добавление пасты ускорителя, содержащей несимметрично замещенную мочевины, способствует ускорению начала реакции и обеспечивает энергоэффективность процесса (Рис. 1.2.1), в сравнении с использованием одного лишь ДДС в чистом виде.

Таблица 1.2.1 - Составы связующих с различными отвердителями

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

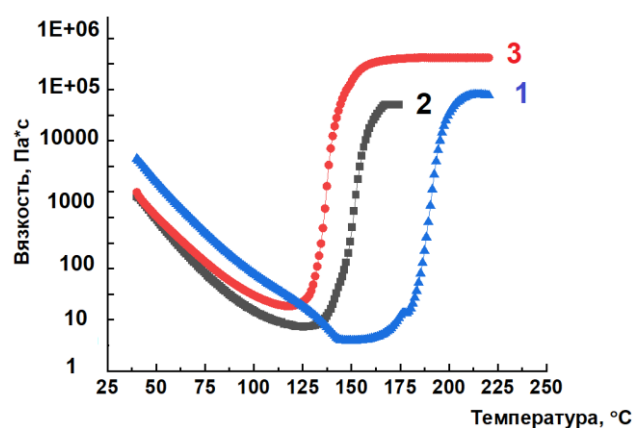


Рис. 1.2.1 – Зависимость вязкости от температуры смолы, содержащей: 1 –ДДС; 2 – паста ДЦДА с ускорителем ; 3 – паста ДЦДА с ускорителем+чистый ДДС

Температура стеклования (T_g) композиции, при выбранном режиме отверждения (100 °С-1 час и 130 °С- 3 часа) при использовании в качестве отверждающей системы только ДДС составила 141,8 °С, в то время, как отверждение при режиме (100 °С-1 час и 180 °С- 3 часа) позволяет получить температуру стеклования 170,5 °С. Однако было установлено, что введение комбинации паст позволяет добиться более энергоэффективного процесса при этом T_g композиции составляет 150,3 °С при режиме отверждения (100 °С-1час и 130 °С3-часа) и 174 °С при режиме (100 °С-1час и 180 °С 3-часа).

Анализ процесса гелеобразования эпоксидной композиции показал, что использование ДДС в качестве отвердителя имеет слишком высокое значение времени гелеобразования 3 часа 51 минуты. 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 ускорителя и латентного отвердителя, позволяет проводить процесс в энергоэффективном режиме, так как активизирует процесс отверждения эпоксидов дициандиамином. Однако, без отвердителя ДДС

не удастся достигнуть высоких показателей прочности и теплостойкости. Путем комбинирования пасты ускорителя, латентного отвердителя и ДДС удалось получить синергию свойств, что обеспечило лучшие результаты для связующего.

1.3. Влияние модификаторов на вязкость эпоксидной композиции при отверждении

В качестве высокоэффективных модификаторов в работе использовали полисульфон и эпоксидную смолу, содержащую 25% капсулированного бутадиен-стирольного каучука в полиметакрилатной оболочке. Методом ротационной вискозиметрии исследовано влияние модификаторов на процесс гелеобразования эпоксидной композиции. Значение констант нарастания вязкости определяли графическим способом используя полулогарифмическую форму уравнения зависимости вязкости от времени отверждения (таблица 1.3).

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_{\eta} * t \quad (1)$$

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

Таблица 1.3.1. Время гелеобразования при различных температурах отверждения, определенное двумя различными методами и значение энергии активации

Композиции	t^{*a} , мин			t_G^b , мин			$E_{г\text{гео}}$, кДж/моль
	100 °C	110 °C	120 °C	100 °C	110 °C	120 °C	
К 1	226,76	111,71	60,92	211,26	110,83	49,46	80,19
К 2	167,80	89,82	55,44	166,93	71,67	35,75	67,59
К 3	194,00	105,00	82,00	190,34	97,18	47,77	52,70

^aОпределено с помощью достижения вязкости системы бесконечности

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

Прямая оценка времени гелеобразования (t_{gel}) по уравнению (2) 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. Аппроксимация экспериментальных точек прямой линией к оси абсцисс, позволяет довольно точно определить время гелеобразования на предгелевой стадии (таблица 1.3).

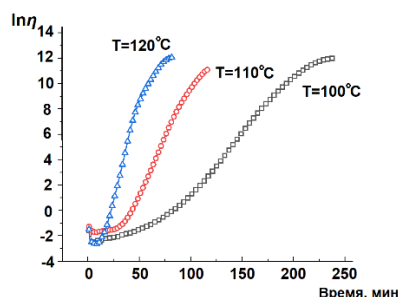


Рис. 1.2. Кривые логарифма вязкости от времени для композиций связующего при температурах отверждения

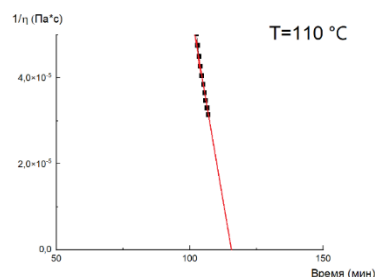


Рис. 1.3. Аппроксимация экспериментальных точек прямой линией к оси абсцисс и нахождение t^*

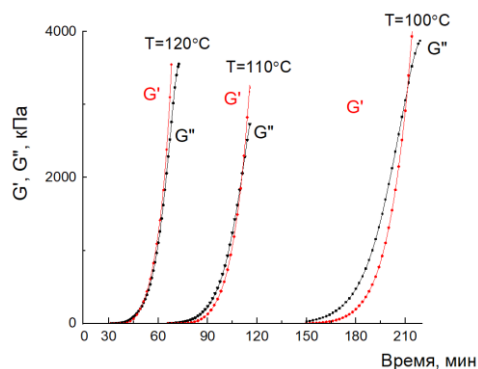


Рис. 1.4. Изменение компонент динамического модуля при температурах отверждения для композиций: а) – К1, б) – К2, в) – К3

Скейлинговая теория была использована для попытки описания поведения процесса отверждения вблизи точки гелеобразования. Величины коэффициента b находят из прямых полученных путем аппроксимации экспериментальных точек прямыми линиями в области гелеобразования (таблица 1.3.2.).

Это свидетельствует тому, что отверждение протекает через стадию микрогелеобразования, а добавление модификаторов способствует более интенсивному разделению фаз при отверждении. При добавлении порошкового полисульфона в качестве модификатора может сопровождаться выделением полисульфона с образованием отдельных микрочастиц. В случае использования эпоксидной смолы, содержащей каучуковые частицы типа «ядро оболочка» в качестве модификатора двухфазная система во время отверждения достигается за счет выделения отдельной каучуковой фазы. Процесс разделения фаз является результатом уменьшения конфигурационной энтропии системы из-за увеличения молекулярной массы по мере отверждения эпоксидной композиции. Это изменяет свободную энергию смешения, что приводит к снижению растворимости каучука, и, как следствие, разделение фаз. При этом для достижения повышенной ударной прочности связующего необходимо стремиться к созданию многофазной морфологии посредством динамического фазового разделения в процессе отверждения.

Время гелеобразования определяли по пересечению модуля накопления G' и модуля потерь G'' и определяли точку кроссовера (рис. 1.4). Полученные экспериментальным образом точки кроссовера довольно хорошо согласуются со значением гель-точек, рассчитанных вискозиметрически экстраполяцией к нулю обратной вязкости (рис. 1.5, таблица 1.3.1). Энергия активации (E_{rheo}) процесса отверждения определяли графически по зависимости $\ln(1/t_{\text{gel}})$ от обратной температуры (рис 1.6).

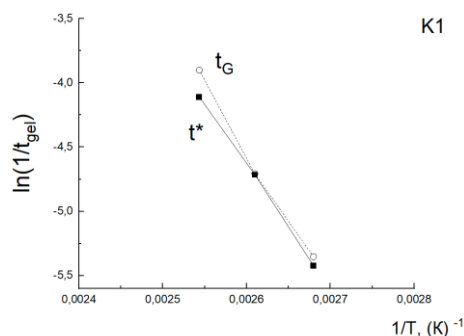


Рис. 1.5. Зависимость логарифма обратного времени гелеобразования $\ln(1/t_{gel})$ от процесса отверждения (Erheo) для обратной температуры

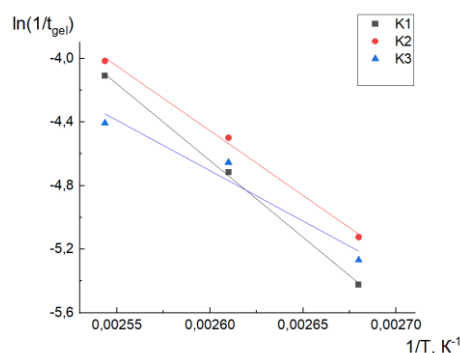


Рис. 1.6. Определение энергии активации процесса отверждения (Erheo) для композиций

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

Кинетику отверждения модифицированных эпоксидных связующих, после потери системой текучести исследовали методом ДСК. На начальных стадиях процесса степень превращения подчиняется уравнению второго порядка и во всех случаях при достижении определенной степени конверсии наблюдается переход из кинетической области в диффузионную и проявляется эффект автоторможения (Рис. 1.6, 1.7). Как только система достигает точки гелеобразования, в процессе отверждения начинает наблюдаться торможение.

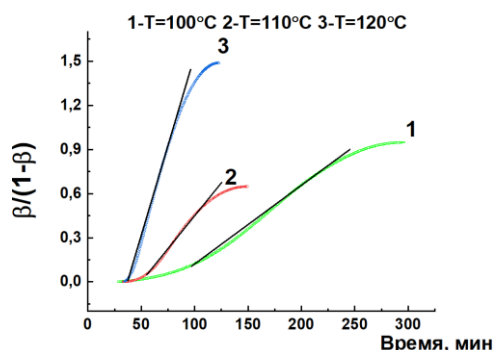


Рис. 1.6. Зависимость $\beta(t)$ в координатах уравнения второго порядка для экспериментальных композиций эпоксидного связующего от времени отверждения.

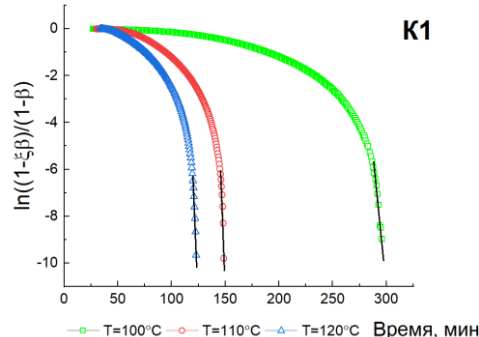


Рис. 1.7. Построение зависимостей в координатах кинетического уравнения второго порядка, учитывающее эффект автоторможения для композиций.

Как видно введение полисульфона смещает момент начала автоторможения в область меньших конверсий. Значения E_a активации отверждения найденные по данным вискозиметрии (табл.1.3.1) и ДСК (табл. 1.4.1.) имеют достаточно близкие значение.

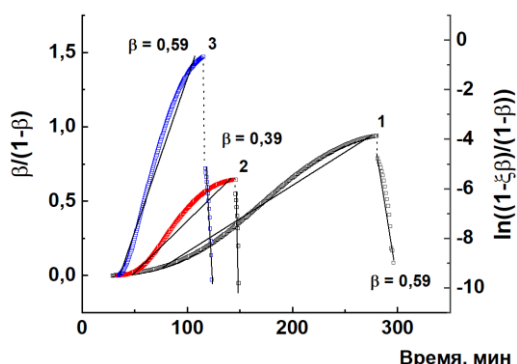


Рис. 1.8 Линейные анаморфозы отверждения композиций в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением

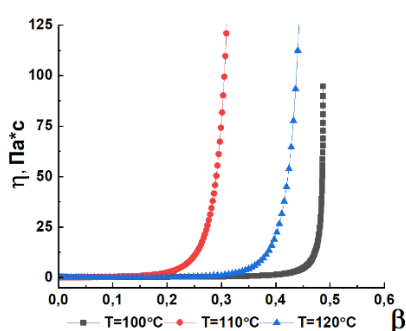


Рис. 1.9. Изменение вязкости от конверсии для композиций

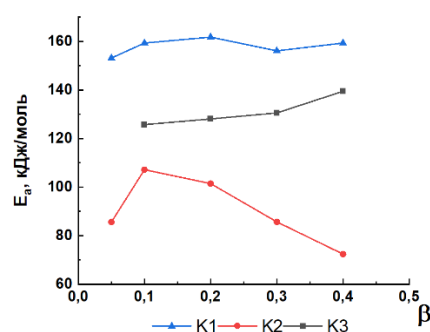


Рис. 1.10. Зависимость энергии активации от степени конверсии для экспериментальных композиций эпоксидного связующего

Таблица 1.4. Значение параметра ξ и k для различных экспериментальных композиций эпоксидного связующего

Композиции	Константа автоторможения ξ			Константы скорости реакции $k \cdot 10^3$, мин^{-1}		
	100°C	110°C	120°C	100°C	110°C	120°C
K1	2,052	2,542	1,6721	4,36	6,91	19,19
K2	1,362	1,9116	1,425	3,01	5,68	12,64
K3	2,063	2,772	1,465	4,38	3,05	31,21

Процесс отверждения модифицированных композиций состоит из 2 стадий: первая – подчиняется уравнению второго порядка, а вторая стадия – уравнению второго порядка с автоторможением. С повышением температуры отверждения увеличиваются значения степени превращения, при которых вязкость системы резко возрастает (рис. 1.9). Конверсионную энергию активации и ее изменение в процессе отверждения находили по константам из уравнения (рис. 1.10).

1.5. Свойства эпоксидной композиции, модифицированной полисульфонами и каучуковыми частицами

Для изучения влияния модификаторов изготавливали отливки связующих, модифицированных различными марками полисульфонов и каучуков при разных концентрациях (рис. 1.6, 1.7, таблица 1.3.1). Модификаторы включали в состав эпоксидных

На рис. 1.8 представлен процесс отверждения в виде совокупности кривых в координатах кинетического уравнения второго порядка и координатах кинетического уравнения второго порядка с автоторможением, видны границы применимости этих кинетических моделей на процесс.

систем для увеличения показателей по трещиностойкости почти без изменения термомеханических характеристик (T_g) и модуля упругости. Добавление модификаторов приводит к улучшению значений ударной вязкости при увеличении их содержания в составе связующего.

Таблица 1.3.1 Результаты на изгиб, трещиностойкость, плоских образцов с различными модификаторами и значения температуры стеклования

№ п/п	Компонент	Концентрация, %	Прочность при изгибе, σ (МПа)	Скорость высвобождения энергии, Gq , КДж/м ²	Трещиностойкость, Kq , МПа $\sqrt{м}$	Температура стеклования, T_g , оС
1	Без модификатора	0	81 $\pm$ 10	0,51 $\pm$ 0,10	0,98 $\pm$ 0,05	190
2	ПСК 1	3	90 $\pm$ 5	0,78 $\pm$ 0,55	1,29 $\pm$ 0,30	186
		6	114 $\pm$ 15	0,81 $\pm$ 0,16	1,40 $\pm$ 0,12	187
		9	115 $\pm$ 5	0,91 $\pm$ 0,05	1,51 $\pm$ 0,09	179
		12	112 $\pm$ 12	1,10 $\pm$ 0,10	2,11 $\pm$ 0,45	178
3	ПСК 2	3	30 $\pm$ 4	0,70 $\pm$ 0,29	1,23 $\pm$ 0,25	156
		6	83 $\pm$ 30	1,13 $\pm$ 0,36	1,34 $\pm$ 0,17	181
		9	129 $\pm$ 15	1,51 $\pm$ 0,28	1,78 $\pm$ 0,12	180
		12	112 $\pm$ 10	1,90 $\pm$ 0,05	2,11 $\pm$ 0,38	178
4	ПСФФ-30	3	92 $\pm$ 3	0,60 $\pm$ 0,31	1,21 $\pm$ 0,10	197
		6	97 $\pm$ 10	0,98 $\pm$ 0,10	1,50 $\pm$ 0,12	199
		9	116 $\pm$ 11	1,95 $\pm$ 0,22	2,15 $\pm$ 0,21	199
		12	106 $\pm$ 14	1,87 $\pm$ 0,55	2,4 $\pm$ 0,51	197
5	ПСФФ-70	3	33 $\pm$ 5	0,90 $\pm$ 0,14	1,31 $\pm$ 0,4	153
		6	55 $\pm$ 10	0,91 $\pm$ 0,22	1,26 $\pm$ 0,15	177
		9	92 $\pm$ 11	1,32 $\pm$ 0,11	1,52 $\pm$ 0,23	186
		12	92 $\pm$ 20	0,94 $\pm$ 0,31	1,35 $\pm$ 0,12	186
6	ЛК	3	33 $\pm$ 3	0,24 $\pm$ 0,25	0,65 $\pm$ 0,12	138
		6	51 $\pm$ 5	0,64 $\pm$ 0,27	1,03 $\pm$ 0,54	139
		9	60 $\pm$ 5	0,88 $\pm$ 0,09	1,44 $\pm$ 0,41	145
		12	63 $\pm$ 8	1,12 $\pm$ 0,31	1,46 $\pm$ 0,10	137
7	МХ-125	3	102 $\pm$ 15	1,23 $\pm$ 0,24	1,53 $\pm$ 0,31	146
		6	118 $\pm$ 11	0,71 $\pm$ 11	1,26 $\pm$ 0,10	172
		9	117 $\pm$ 10	1,31 $\pm$ 0,13	1,57 $\pm$ 0,15	163
		12	118 $\pm$ 10	0,92 $\pm$ 0,05	1,23 $\pm$ 0,14	170

Однако добавление высокоэффективных модификаторов в количестве более 12 масс. % способствуют значительному увеличению вязкости, что приводит к усложнению к проникновению в межволоконное пространство армирующего наполнителя тем самым снижая технологичность связующего. 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. Каучук (бутадиен-стирольный каучук в полиметакрилатной оболочке) выступает в роли модифицирующей добавки для улучшения ударной вязкости и при этом

регулирует вязкость и липкость связующего. 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. Температура стеклования при добавлении полисульфонов увеличивается ввиду повышения плотности химической сетки, что подтверждают результаты (таблица 1.3.1). Лучшие результаты температуре стеклования достигаются при добавлении полисульфона марки ПСФФ-30 в количестве не более 9%. Дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к снижению температуры стеклования, ввиду замедления реакции отверждения эпоксидной смолы. Эпоксидное связующее при достижении гелеобразования не может характеризоваться высокой степенью 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.

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. 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 растворяются 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%.

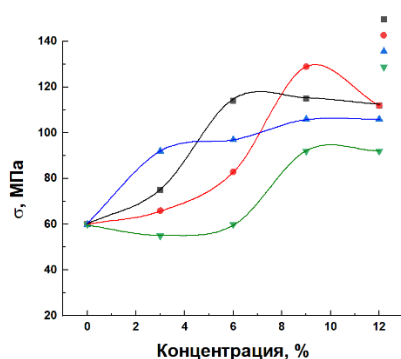


Рис. 1.6. Результаты на изгиб плоских образцов, МПа с ПСК1, ПСК2, ПСФФ-30, ПСФФ-70.

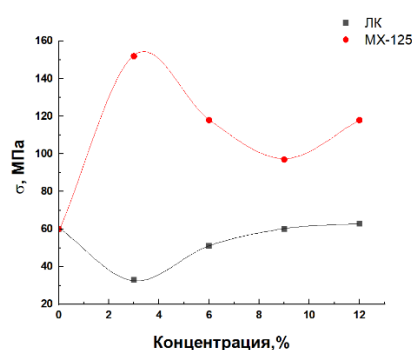


Рис. 1.7. результаты на изгиб плоских образцов, МПа с ЛК, МХ-125

1.6 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 создания экспериментального образца эпоксидного связующего с улучшенными технологическими свойствами, ударопрочностью, стойкостью к разрушению 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. Исследование вязкости связующего в динамическом режиме (Рис. 1.7) показало, что при комнатной температуре композиция обладает высокой вязкостью, но при повышении температуры происходит снижение вязкости: при 68 °С она падает ниже 100 Па·с, при 110 °С ниже 50 Па·с. С дальнейшим ростом температуры снижение вязкости продолжается: при 120 °С значение вязкости составляет 45 Па·с, а минимум фиксируется при 142 °С. После 145 °С вязкость начинает возрастать ввиду начала процесса гелеобразования. При изотермической выдержке связующего (Рис. 1.8, кривые 1 и 2 для 80 100 °С) установлено, что чем ниже температура, тем меньше начальное снижение вязкости; чем выше температура, тем быстрее достигается минимальная вязкость, но при этом интенсивнее протекает ее последующий рост. Увеличение вязкости обусловлено началом гелеобразования и формированием разветвленной структуры и наблюдается активное химическое взаимодействие компонентов. Повышение температуры с 80°С до 110 °С увеличивает скорость изменения вязкости в 5,4 раза: с 0,0533 до 0,2888 Па·с/мин (табл 1.4.1.2)

Таблица 1.4.1.2 – 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 °С	45,0	57,0	0,0533
100°С	15,0	80,0	0,2888

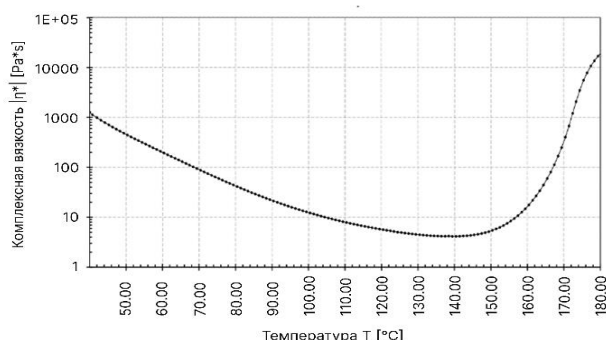


Рис. 1.7 — Зависимость вязкости эпоксидного связующего от температуры в динамическом режиме нагрева со скоростью 2°С/мин

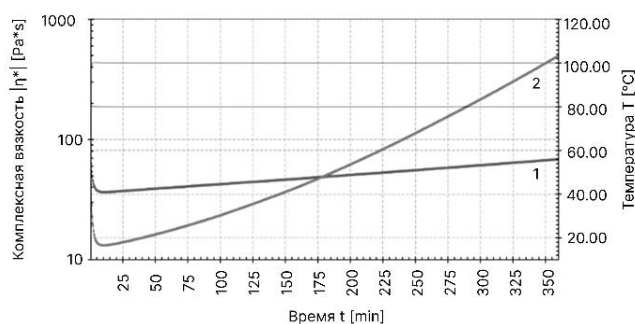


Рис. 1.8 — Кривые изменения вязкости эпоксидного связующего во времени при изотермической выдержке при различных температурах: 1– 80°С; 2–100°С

Далее исследовали физико-механические характеристики и методом ДМА (динамического механического анализа) были определены термомеханические характеристики. (T_g) Связующее отверждали по разным температурно-временным режимам (табл. 1.4.2.2).

По результатам исследований был выбран оптимальный энергоэффективный температурно-временной режим отверждения образцов безрастворного эпоксидного связующего: $100^{\circ}\text{C} - 1$ час, $130^{\circ}\text{C} - 3$ часа, который способствует формированию отвержденной полимерной матрицы со значением температуры стеклования $T_g = 148,0$, показателем скорости высвобождения энергии $G_q, \text{КДж/м}^2 = 1,4$, показателем трещиностойкости $K_q, \text{МПа}\sqrt{\text{м}} = 2,05$ и прочностью при изгибе $\sigma (\text{МПа}) = 145$.

Таблица 1.4.2.1- Характеристики отвержденных экспериментальных образцов эпоксидного связующего в зависимости от режима отверждения

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

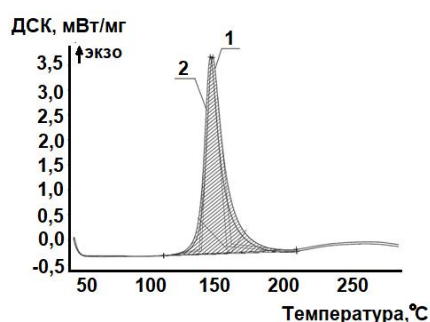


Рис. 1.9. Термограммы отверждения связующего при его хранении при температуре 22°C : а) свежеприготовленный образец, б) образец после 45 суток хранения.

После 45 дней установлено несущественное изменение теплового эффекта реакции отверждения (рис. 4.2.1, табл. 4.2.1). Наблюдается сохранение теплового эффекта реакции отверждения связующего в процессе хранения на $\sim 95\%$, а величины температурных пиков кривых ДСК различаются не более чем на 3°C . Условия измерения: инертная атмосфера, скорость нагрева 10°C/мин

1.7 Получение композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных связующих

Экспериментальные партии препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (диапазон 30 до 75 г/м^2) были изготовлены на мощностях АО «Препрег-СКМ».

Из образцов методом вакуумного формования в сушильном шкафу были изготовлены панели и пластины, предназначенные для последующей вырезки образцов с целью проведения физико- механических испытаний. Далее в соответствии с разработанными программами и методиками, из панелей методом механической обработки были вырезаны образцы для проведения физико- механических испытаний (таблица 1.5.1).

Таблица 1.5.1 – Результаты испытаний образцов препрегов на основе стекло- и углепластика и связующего с сверхнизкой поверхностной плотностью

Вид испытаний	Стандарт	Результаты испытаний ПКМ		
		Углеродное волокно	Стеклоткань	Арамидная ткань
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»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ($T_g=145\div150$ °C), прочностными показателями ($\sigma_n=145 \div 160$ МПа) и трещиностойкостью ($K_{1c}=1,910\div2,100$ МПа*м^{1/2}). В качестве основных компонентов связующего использовались эпоксидные смолы: бифункциональная эпоксидная смола на основе Бисфенола А и тетрафункциональная смола на основе тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана. В качестве отверждающей системы использовали отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон, в

комбинации с латентным отвердителем дициандиамидом 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 ($T = 199^\circ\text{C}$), 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 ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м^2 до 75 г/м^2).

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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. **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. (Chemical Abstracts)

2. **Burmitsky M.** Study of modified epoxy prepreg binders curing process / **M. Burmitsky**, I. Gorbunova, T. Grebeneva, E. Kostandyan // Journal of polymer research. – 2026. – Vol.33 – No. – P. 219. DOI: 10.1007/s10965-026-04937-z. (Scopus)

3. **Бурмицкий М.С.** Основные приемы создания полимерного композиционного материала с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам/ М. С. Бурмицкий, Т. А. Гребенева, Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, И. Н. Байков, А. В. Савельев, С. И. Ходева// Пластические массы. – 2026. – №1(3). – С. 13-20. (Chemical Abstracts)

4. 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. №1. – 7с.

5. **Бурмицкий М.С.** Эпоксидное связующее с повышенными прочностными характеристиками для создания сверхлегких конструкций, применяемых в авиационной и ракетно- космической промышленности / Бурмицкий М.С., Гребенева Т.А. Панина Н.Н. // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XXI Международной научно-практической конференции. (г. Нальчик, 6–11 июля 2025 г.). – Нальчик: Издательство «Принт Центр». – 6–11 июля 2025 г. – 2025. – Россия, г. Нальчик. – С. 54. – ISBN 978-5-907951-46-4.

6. **Бурмицкий М.С.** Эпоксидное связующее для облегченных ПКМ с высокими прочностными свойствами / М.С. Бурмицкий, Т.А. Гребенева // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы IX Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 21 ноября 2025 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – 2025. – СС. 52-61. – ISBN 978-5-6055468-1-8.

7. **Бурмицкий М.С.** Эпоксидное связующее с повышенными прочностными характеристиками для создания сверхлегких конструкций, применяемых в авиационной и ракетно-космической промышленности / М.С. Бурмицкий, Т.А. Гребенева // Успехи в химии и химической технологии: сборник тезисов докладов Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2025 (г. Москва, 29 – 30 октября 2025 г.). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 29 – 30 октября 2025 г. — Россия, г. Москва – Том 39.– № 7. – С. 18 – 21. –ISSN 1506-2017.

8. **Бурмицкий М.С.** Эпоксидное связующее для высокопрочных и сверхлегких ПКМ / М.С. Бурмицкий, Т.А. Гребенева, И.Ю. Горбунова // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов- 2026», секция «Химия» (10 – 25 апреля 2026 г.). – М.: Издательство «Перо», 2026. [Электронное издание]. – 10 – 25 апреля 2026 г. – Россия, г. Москва. – С. – 11. – ISBN 978-5-00270-960-1.

9. **Бурмицкий М.С.** Модифицированное эпоксидное связующее для высокопрочных и сверхлёгких ПКМ / М.С. Бурмицкий, Т.А. Гребенева, И.Ю. Горбунова // XXIX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков: тезисы докладов (Нижний Новгород, 20–25 апреля 2026 г.). – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2026. –С. – 198. –ISBN 978-5-908049-55-9.