Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский университет им. А.Н. Туполева – КАИ»

На правах рукописи

Габдрахманова Гульназ Мазгаровна

# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Амирова Лилия Миниахмедовна

Казань – 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Конструкционные матрицы для изделий из композитов	11
1.2 Технологии получения армированных композитов	15
1.3 Специальные свойства матриц	
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ	
2.1 Характеристики исходных веществ	
2.1.1 Эпоксидная смола	
2.1.2 Циановый эфир	
2.1.3 Отвердитель	
2.1.4 Дисперсный наполнитель	
2.1.5 Армирующие наполнители	
2.2 Синтез бензоксазина	
2.3 Приготовление порошка	
2.4 Методы исследования	
2.4.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия	
2.4.2 Термомеханический анализ	
2.4.3 Динамический механический анализ	
2.4.4 Оценка микроструктуры	
2.4.5 Диэлектрический анализ	
2.4.6 ИК-спектроскопия	
2.4.7 Реология	39

2.4.8 Механические испытания армированных пластиков на растяжение и	
сжатие	39
2.4.9 Электропроводность	40
2.4.10 Измерение краевого угла смачивания	41
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	42
3.1 Порошковая технология производства ПКМ	42
3.2 Высокотемпературные конструкционные ПКМ	50
3.3 Наполненные функциональные ПКМ	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	98
ПРИЛОЖЕНИЕ	117

#### введение

Актуальность темы и степень разработанности. При производстве изделий ПКМ для различных отраслей промышленности особенно важно сочетание повышенных теплофизических и физико-механических свойств изделия наряду с высокой технологичностью его изготовления. Порошковые технологии открывают широкие возможности для применения связующих разного состава, позволяя проводить пропитку армирующего наполнителя твердыми связующими, а также вводить функциональные наполнители без риска их фильтрации сухим наполнителем во время технологического процесса. более Преимуществами применения порошковых технологий является длительный срок хранения по сравнению с препрегами, пропитанными жидкими полимерными связующими; экономичность и экологичность благодаря нулевому или почти нулевому выбросу летучих органических соединений; отсутствие растворителей; малое выделение тепла в процессе отверждения по сравнению с обычными системами; широкое технологическое окно при повышенных без значительного температурах увеличения степени его отверждения; использование порошкового связующего позволяет с большей эффективностью удалять воздух и влагу; получение недорогих твердых препрегов.

Эпоксидные смолы, модифицированные бензоксазинами и цианоэфирами, представляют интерес в качестве матриц для полимерных композиционных материалов. Перспективность переработки твердых бензоксазинов и цианоэфиров порошковой технологией обусловлена их кристаллическим или стеклообразным состоянием при комнатной температуре и отсутствием липкости.

Ввиду широкого применения ПКМ в различных областях авиастроения, электроники, радиотехники, наблюдается потребность в материалах, обладающих определенными электрическими характеристиками. Исходя из большого разнообразия электропроводящих наполнителей возможно получение токопроводящих композитов на основе наполненных порошковых связующих.

Однако работы, посвященные порошковым связующим на основе бензоксазинов и цианоэфиров и функциональных наполнителей практически отсутствуют.

**Целью работы** является разработка связующих и технологии получения углекомпозитов на основе модифицированных порошковых бензоксазиновых, цианэфирных и эпоксидных смесей.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач:

1. Разработать состав порошкового связующего и технологию получения препрега на основе бензоксазина, цианоэфира, токопроводящего наполнителя и твердой эпоксидной смолы.

2. Изучить влияние технологических параметров процесса напыления и структуры препрега на процесс смачивания, компактируемости и удаления воздуха из технологического пакета при консолидации.

3. Установить закономерности влияния технологических параметров связующего на дефектообразование в процессе термоформования и подобрать режимы для получения бездефектных изделий методом термоформования.

 Изучить влияние структуры сетчатых полимеров на процессы сорбции/десорбции влаги и сопровождаемое изменение геометрии при влагопоглощении.

5. Определить влияние объемной концентрации токопроводящего наполнителя на технологические, электрические и механические свойства и разработать состав связующего с достигнутым пределом перколяции в углепластике и повышенной трансверсальной электропроводностью.

**Объектами исследования** являются эпоксидная смола на основе бисфенола A D.E.R. 671 (Dow Chemical Company), бензоксазиновое соединение на основе бисфенола A и анилина (BA-а), циановый эфир на основе фенольной новолачной смолы (торговая марка Primaset PT-30 фирмы Lonza), тетрагидрофталевый ангидрид (ТГФА), графит литейный ГЛ-1, углеткани с поверхностной плотностью 200±10 г/м<sup>2</sup> (УТР1000-3-200С2 и УТР1000-3-200П, ТУ 1916-019-45680943-2012).

**Предмет исследования.** Процесс отверждения, реологические теплофизические, механические свойства полимеров и углепластиков, электрическая проводимость наполненных полимеров и углепластиков на их основе.

Методология и методы исследования. Для определения размеров гранул полимерных порошков использован микроскоп OLYMPUS GX51. Измерение размера частиц и обработка фотоизображений проведено с помощью аналитической программы SIAMS 700.

Термограммы ДСК образцов смол получены на дифференциальном сканирующем калориметре модели 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Измерения проведены в атмосфере азота в алюминиевых тиглях по различным методикам. Отверждение смол различных составов изучено в соответствии с ГОСТ Р 56755- 2015 при различных скоростях нагрева. Удельная теплоемкость **ΓΟCT Ρ** 56754-2015 отвержденных связующих определена согласно С использованием сапфира ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) d=4 мм, чистота 99,99% (Netzsch) в качестве Теплопроводность матрицы определена ГОСТ 57830-2017. эталона. ПО Кинетический анализ проведён на основе данных ДСК с использованием программного обеспечения Thermokinetics 3 (Netzsch, Германия). ИК-спектры эпоксидной смолы, синтезированного бензоксазина и их смесей после отверждения записаны с помощью прибора TENSOR 27 (BRUKER). Измерения краевого угла смачивания проведены с помощью прибора FM40Mk2 EasyDrop (Kruss) с 1-кратным увеличением камеры. Внутренний контактный угол измерен в программе DSA1 через 1,5 с после нанесения капли.

Реологические свойства эпоксидно-циано-бензоксазиновых смесей определены на ротационном динамическом реометре RheoStress 6000 (HAAKE) с использованием системы "плоскость-плоскость" в режиме осцилляции. Результаты обработаны с помощью программы HAAKE RheoWin Job Manager. Реометр также использован для моделирования консолидации в вакуумном мешке.

Прогноз отверждения и определение зоны перколяционного перехода

проведен с помощью диэлектрического анализа (ДЭА) на системе DIAMON Plus INASCO. Образцы отвержденных полимеров исследованы методом динамического механического анализа на приборе DMA Q800 (TA Instruments) в соответствии с ГОСТ Р 57739-2017 при деформации с амплитудой 0,1%, частотой 1 Гц и скоростью нагрева 5 °С/мин. Пористость и коэффициент наполнения полученных углепластиков определена по ГОСТ Р 57858-2017.

Механические испытания образцов углекомпозита проведены на электромеханической универсальной испытательной машине Instron 5882 (100 кН). Испытания на растяжение проводились в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 56785-2015, испытания на сжатие образцов из пластика, армированного углеродным волокном, проведены в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 33519-2015. Прочность на изгиб определена по ГОСТ Р 56810-2015. Электропроводность полученных образцов определена по ГОСТ 20214-74.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается проведением экспериментальных исследований с использованием широкого набора современного поверенного и калиброванного оборудования и средств измерения с соответствующим уровнем точности; использованием современных программных комплексов.

Научная новизна работы. Установлено положительное влияние электрического заряда на процессы смачивания углеродной ткани, отражающееся на уменьшении угла смачивания, что обеспечивает увеличение пропитывающей способности связующего в межволоконном пространстве нитей и создание трансверсальной проницаемостью препрегов с при получении консолидированных пластин.

На основе построенных реокинетических моделей выявлен диапазон значения вязкости связующего 75-350 Па·с для достижения минимального межслоевого трения, исключающего образование дефектов при термоформовании.

**Теоретическая значимость.** Разработан и теоретически обоснован подход к получению углекомпозитов на основе эпоксидно-циан-бенсоксазиновых

порошковых связующих методом электростатического напыления, заключающийся в получении консолидированных пластин на основе твердых препрегов с воздухопроницаемой структурой и технологически неограниченным временем жизни под вакуумным мешком без применения дополнительного давления, служащий основой простой, эффективной и легко автоматизируемой технологии производства бездефектных изделий при компрессионном формовании.

Результаты влияния концентрации токопроводящего наполнителя на электрические и реологические свойства эпоксидного полимера и углепластика на его основе, параметры перколяции для системы эпоксидный полимер-графит.

Практическая значимость. Разработан состав порошкового связующего на основе бензоксазиновой композиции и порошкового цианового связующего с высокими технологическими характеристиками, и предложен способ получения армированного углекомпозита на его основе с высокими физико-механическими свойствами и теплостойкостью.

Показано, что препрег, получаемый напылением порошкового связующего, имеет воздухопроницаемую структуру, за счет концентрации связующего на волокне, что обеспечивает высокую проницаемость слоев ткани при удалении воздуха на стадии внеавтоклавной консолидации.

Ha закономерностей объемной основе влияния концентрации токопроводящего наполнителя на технологические, электрические И механические свойства был разработан состав порошкового связующего с достигнутым пределом перколяции В углекомпозите И повышенной трансверсальной электропроводностью способ получения препрега И И армированного углекомпозита на его основе.

Практическая значимость подтверждается внедрением результатов в производственную деятельность предприятия ООО «Научно-производственное предприятие «Нефтехиммаш».

#### Основные положения, выносимые на защиту.

1. Составы порошковых связующих на основе бензоксазинов,

цианоэфиров, эпоксидных смол, порошкового отвердителя и токопроводящего наполнителя для эффективной переработки методом термоформования.

2. Технологические режимы процесса консолидации пластин и термоформования изделий.

3. Теплофизические и физико-механические характеристики отвержденных связующих на основе бензоксазинов, цианоэфиров, эпоксидных смол, порошкового отвердителя и токопроводящего наполнителя и композиционного материала на их основе.

4. Технология изготовления электропроводящих композитов на основе порошковых эпоксидных связующих.

5. Технологический процесс изготовления изделия из КМ на основе модифицированных порошковых эпоксидных связующих методом термоформования.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на 11 международных и всероссийских научных конференциях:

19-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, МАИ. 2020); XLVII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2021» (Москва, 2021); Международная молодёжная научная конференция, посвящённая 60-летию полёта в космос Ю.А. Гагарина -XVI Королёвские чтения (Самара, 2021); Международная молодежная научная конференция «XXV Туполевские чтения (школа молодых ученых)» (Казань, 2021); XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022» (Суздаль, 2022); V Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2022-2023); Всероссийская научно-практическая конференция «Авиация будущего: тренды, вызовы и возможности» (Казань, 2023); II Международная научная студенческая конференция, посвященная 220летию КФУ «Актуальные вопросы химии в 21 Века» (Казань, 2024); Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (Москва, 2024); Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы

развития авиации, наземного транспорта и энергетики» (АНТЭ-2024), (Казань, 2024).

Работа выполнена на кафедре производства летательных аппаратов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ».

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Амировой Лилие Миниахмедовне за ценные советы, замечания и постоянную поддержку при выполнении диссертационной работы, а также к.т.н. Хамидуллину Оскару Ленаровичу, доценту кафедры производства летательных аппаратов ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ» за помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальной работы с применением современных методов исследования, анализе и обсуждении полученных данных, подготовке статей и докладов к научным конференциям.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК для размещения материалов диссертаций, 2 статьи в изданиях, входящих в международную базу данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в других рецензируемых научных изданиях перечня ВАК, 13 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях. Получено 3 патента на изобретение.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационное исследование соответствует п. 2,3 паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников из 160 наименований, приложения. Работа изложена на 117 стр., включает 12 таблиц, 56 рисунков.

### ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Конструкционные матрицы для изделий из композитов

В последнее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно внедряются во многие отрасли промышленности [1-8]. В связи с постоянным повышением требований к конструкционным и специальным материалам, требуется создание новых ПКМ, обеспечивающих улучшенные уникальные характеристики. Получение новых композитов требует разработки связующих, так как именно от свойств, структуры и метода переработки матрицы зависят во многом свойства и способ получения конечного композита.

К современным полимерным матрицам (ПМ) предъявляются следующие требования [9-11]:

 для обеспечения композиту повышенной теплостойкости матрица должна обладать высокой температурой стеклования;

 низкое водопоглощение, минимальные изменения свойств при влагопоглощении;

обеспечение отвержденной матрицей химической стойкости, стойкости
к воздействию различных климатических факторов и агрессивных сред,
светостойкости;

 достаточно высокие значения прочности, жесткости, вязкости разрушения, ударной вязкости, пластичности в отвержденном состоянии;

– технологичность: хорошая смачиваемость армирующего материала и высокая адгезия к нему, низкие значения усадки при отверждении, достаточно низкие значения вязкости, минимальный выброс летучих органических соединений, отсутствие растворителей, достаточно широкое технологическое окно переработки (повышенная жизнеспособность), невысокие значения температуры переработки, длительная стабильность при хранении, достаточно низкая стоимость, доступность утилизации отходов.

Некоторые термореактивные полимеры очень перспективны по своим эксплуатационным характеристикам, например, бензоксазин, цианоэфир их

композиции с твердыми эпоксидными смолами, но они обладают высокой вязкостью даже при высоких температурах, что затрудняет их применение в традиционной технологии переработки термореактивных смол.

Широкое применение получили эпоксидные смолы. Их получают путем объединения эпихлоргидрина и бисфенола А с получением диглицидиловых эфиров бисфенола А. Соответственно при повышении соотношения бисфенола А к эпихлоргидрину образуются линейные полиэфиры с более высокой молекулярной массой и глицидильными концевыми группами, превращающиеся при комнатных условиях в полутвердые или твердокристаллические материалы в зависимости от достигнутой молекулярной массы.

Эпоксидные порошковые связующие обладают рядом технических преимуществ, которые делают их пригодными для производства твердых препрегов. Хорошая стабильность при хранении по сравнению с жидкими эпоксидными связующими, а при отверждении при температуре выше 120°С они выделяют достаточно низкое количество экзотермического тепла (менее 200 Дж/г), что особенно важно при производстве толстостенных композитных профилей из-за риска «теплового перегрева» [12] Авторами [13] изучается ударная вязкость, а также механические свойства в плоскости однонаправленных стекло- и углекомпозитов на основе порошковых эпоксидных связующих, подчеркивается потенциал порошковых эпоксидных композитов в производстве конструкций, где существует риск расслаивания. Исследование механических характеристик угле- и стеклокомпозитов, полученных методом порошкового напыления, показало, что при испытаниях на растяжение и сжатие их свойства в единичном слое сопоставимы и в отдельных случаях даже выше, чем у обычных эпоксидных композитов. При многих преимуществах эпоксидных смол среди их недостатков можно выделить неэлектропроводность, низкая теплопроводность и высокие коэффициенты термического расширения. Устранение этих недостатков обеспечивается совмещением их с другими смолами, введением различных наполнителей, модификаторов и т.д.

Одними из перспективных термореактивных матриц для получения конструкционных ПКМ также являются бензоксазиновые мономеры и олигомеры благодаря набору ценных свойств: высокая теплостойкость, малая усадка при отверждении, низкий коэффициент теплового расширения, простота и разнообразие их синтеза и др. Вызывают интерес как связующие армированных пластиков, мембран, прекурсоры для создания пористых углеродных материалов [14-15].

образуются благодаря фенолов, Бензоксазиновые смолы реакции 200°C формальдегида и первичных аминов, которые при температуре подвергаются полимеризации с раскрытием кольца и образуя тем самым полибензоксазина. У тройных термореактивные сетки систем, которые получаются при гибридизации с эпоксидными и фенольными смолами, температура стеклования составляет свыше 250°С. Бензоксазиновые связующие по прочности сравнимы с эпоксидными, но рабочая температура находится на уровне бисмалеинимидов [16]. Отсюда следует, что бензоксазины вполне обеспечивают достаточно высокую конкурентоспособность уже существующим смолам. По причине уникального сочетания характеристик и достаточно широким бензоксазины чрезвычайно возможностям синтеза рассматриваются как перспективный класс полимерных смол.

Бензоксазиновые смолы интересны в качестве замены фенольным смолам по причине отсутствия большой усадки, коробления. К тому же они обладают длительным сроком хранения, высоким выходом древесного угля и крайне низкой усадкой при отверждении, которая обеспечивает размеростабильность ПКМ. Но существенным технологическим затруднением является их стеклообразное или кристаллическое состояние при комнатных условиях и повышенные значения вязкости даже при высоких температурах. Поэтому бензоксазиновые смолы нередко совмещают и сополимеризуют с эпоксидными олигомерами [17-20]. Высокие значения вязкости исключают их применение в трансферных методах, где вязкость должна быть не выше 0,5 Па·с при пропитке армирующего наполнителя. Бензоксазиновые мономеры при комнатных условиях являются нелипкими, что не позволяет их использовать в качестве смол для препреговой технологии. К тому же введение активных эпоксидных разбавителей не способствует серьезному уменьшению вязкости бензоксазинов [21].

Одними из многообещающих термореактивных мономеров являются цианэфиры, которые содержат цианатэфирные группы и способны при высоких температурах образовывать сшитые полимеры. Являются исходным сырьем для получения термостойких КМ (Т<sub>экспл</sub> = - 200...260°C) с комплексом ценных свойств [22-27]. Тем не менее, полимеры на основе цианоэфиров (ЦЭ) обладают высокой плотностью сшивки и низкой ударопрочностью [28]. Повышенная температура отверждения ЦЭ также усложняет получение КМ и ограничивает возможности их применения [29].

К тому же большая часть ЦЭ при комнатных условиях представляют собой высоковязкие или твердые смолы. Благодаря малому влагопоглощению, низкому коэффициенту линейного термического расширения (КЛТР), низкому выделению летучих соединений и стойкости к радиации цианатэфирные связующие активно применяются в ракетно-космической технике.

ЦЭ сополимеризуются с разнообразными мономерами и олигомерами, к примеру с бензоксазинами [30-32]. Цианатэфирные смолы по большей части используют в смесях с эпоксидными смолами, чтобы снизить стоимость, увеличить прочность и иметь возможность регулировать технологические свойства [33-37]. К примеру, для снижения температуры отверждения, повышения липкости и драпируемости препрегов [38]. Также сочетание цианоэфиров и эпоксидных смол способствует улучшению диэлектрических свойств [39-41], снижению поглощения влаги [42].

Рассматриваемые системы имеют высокие значения вязкости, что ограничивает их применение в трансферных методах формования, препреговых технологиях. Перспективность переработки твердых бензоксазинов И цианоэфиров порошковой технологией обусловлена их кристаллическим или стеклообразным состоянием при комнатной температуре и отсутствием липкости.

#### 1.2 Технологии получения армированных композитов

На сегодняшний день существует достаточное количество различных технологии получения армированных композитов из ПКМ. Это обусловлено достаточно широким разнообразием свойств исходных компонентов КМ, видов преформ и преламинатов, а также различными требованиями к прочности и другим характеристикам изделий.

Основными технологическим параметрами являются давление, температура, скорость их изменения по времени и степень отверждения. Известные методы формования можно представить в виде двух больших группы, состоящих из *трансферных методов* (отличительная особенность в пропитке жидким связующим сухой преформы, давление прикладывается со стороны связующего без приложения внешнего давления) и *термокомпрессионных методов* (давление и температура прикладываются к преламинату).

Основные принципы, преимущества и недостатки каждого метода отображены в таблице 1.1.

Методы формования		Преимущества	Недостатки	Сфера применения	
	RTM (Resin	получаются изделия с двумя точными	очень дорогая формообразующ	различные изделия из КМ (автомобильная, строительная	
	Transfer Molding)	поверхностями, низкое содержание	ая оснастка (ФО)	и авиационная промышленность, спортивный	
		пор, возможность изготовления деталей		инвентарь, железнодорожный транспорт и	
		сложной формы		вагоны метро)	
трансф	RTM-	стоимость и	подходит только	детали средней и высокой	
ерные	Light	требования к оснастке ниже	для изготовления деталей слабой	сложности с повышенной точностью и контролем	
			нагруженности	параметров изделия	
			из-за невысокого	(автомобильная, и авиационная	
			объемного	промышленность, медицинское	
			наполнения (до	оборудование, малотоннажное	
			40%)	судостроение,	
				железнодорожный транспорт и	
				вагоны метро)	

Таблица 1.1 – Характеристики методон	з формования [43-45]
--------------------------------------	----------------------

Продолжение таблицы 1.1

	SQRTM (Same Quality RTM)	высокое качество поверхности, обеспечение высокой точности толщины изделия	возникновение сложностей с закрытием формы и течением смолы между продольными и поперечными рёбрами при формовании продольно-поперечно жёстких панельных конструкций	изделия сложной формы или многосоставные детали без соединительных швов (автомобильная, и авиационная промышленность, строительство и т.д.)
	LRI (Liquid Resin Infusion)	простота реализации процесса, низкая стоимость оборудования и оснастки	большое количество отходов связующего	изготовление пустотелых конструктивных элементов, подвергающихся большим нагрузкам (авиастроение, автомобилестроение, судостроение, машиностроение, электроника и т.д.)
	<b>RFI</b> (Resin Film Infusion)	высокое качество деталей	высокая трудоемкость раскроя и укладки армирующего материла и клеевой пленки, неэффективен при малых толщинах деталей	детали и элементы конструкций из ПКМ (авиационно-космическая и автомобильная промышленность, строительство и т.д.)
термок	Контакт ное формова ние	отсутствие необходимости специального оборудования, простота оснащения	невысокая прочность изделия, низкое качество внешней поверхности, не подходит для ответственных деталей	крупногабаритные малонагруженные детали сложной конфигурации (автомобильная промышленность, судостроение, машиностроение и т.д.)
омпрес сионны е	Пневмо гидроко мпресси онное формов ание	простота реализации, отсутствие ограничения на размеры и сложность деталей	большая стоимость автоклава и большие энергетические затраты, ниже культура производства, не являются универсальным оборудованием	композитные детали с высокой прочностью и весом (автомобильное, аэрокосмическое и спортивное оборудование)

Продолжение таблицы 1.1

Прессов	получение деталей с	высокая стоимость и	более прочные и
oe	повышенной	материалоемкость	долговечные детали
формов	точностью размеров	штампов, ресурс	(автомобильная
ание	и хорошим качеством	вкладышей не столь	промышленность, бытовая
	поверхности, высокая	высок	техника, тонкостенные и
	однородность и		оптические отливки, литые
	прочность материала,		изделия)
	высокое давление и		
	культура		
	производства		

Применение компрессионного формования позволяет значительно снизить стоимость, энергопотребление и сложность производства КМ [46-47]. B настоящее существует достаточно большое количество время научных исследований, посвященных анализу влияния различных условий (температура формования и предварительного нагрева, скорость охлаждения время выдержки, формования и т.п.) на процесс компрессионного давление формования, выполнено множество работ с созданием математических моделей, конечноэлементным анализом с экспериментальной верификацией [48-50].

ПКМ При производстве изделий ИЗ важным является развитие производства [51]. Применение роботизированной автоматизации укладки криволинейные поверхности небольших размеров препрегов на является проблемой, которое не позволяет достигать необходимого качества изделия [52]. Термоштамповка небольших деталей из плоских консолидированных пластин на основе препрегов достаточно просто автоматизируется, позволяя получать изделия высокого качества со сложной геометрией [53]. Достаточно большое научных работ направлено на разработку, моделирование и количество оптимизацию режимов формования консолидированных пластин на основе термопластов [54-58]. Однако в последнее время интерес к препрегам из термореактивных матриц на основе твердых смол возрастает [59]. В работах [60-62] показан процесс формования из листов отвержденного углекомпозита, зажатого между фиксирующими металлическими листами в процессе штамповки. Авторами показан диапазон формуемости углекомпозита. В работе [63] авторы

отмечают, что значимую роль при прессовании слоистых ПКМ играет значение вязкости связующего для получения изделия высокого качества.

Исходя из всего вышеперечисленного, можно заключить, что применение термокомпрессионных методов формования, в частности прессового формования, имеет ряд преимуществ над трансферными:

– возможность производства как термореактивных, так и термопластичных ПКМ;

пригоден для изготовления изделий большой толщины, которые подвергаются дальнейшей механической обработке;

 – минимальный уровень отходов материала, так как в процессе формования используется заранее измеренная загрузка материала;

изделия требуют либо незначительной постобработки, либо вообще не требуют;

 особенно применим для крупносерийного производства ввиду использования форм, выдерживающих несколько циклов;

– детали отличаются хорошей прочностью и качеством, стабильностью размеров по причине контролируемого давления при формовке.

Для осуществления еще более высокого материалосбережения и создания практически безотходного и экологически безопасного производства следует применять композиции на основе порошков.

Перспективность применения порошковых технологий обусловлена использованию порошков при производстве покрытий [64] и композитов. На текущий момент определено, что КМ на основе порошковых эпоксидов по механическим характеристикам сравнимы с традиционными эпоксидными КМ, которые используются при производстве лопастей ветровых и приливных турбин. К тому же обладают технологическими достоинствами, которые позволяют получать доступные по цене твердые препреги [65-67].

Препреги, формуемые только в вакуумном мешке (VBO - vacuum bag only), позволяющие получать изделия автоклавного качества, экономически выгодно

можно получать методом порошкового напыления, которое основано на нанесении на поверхность с помощью сжатого воздуха подготовленного состава.

Авторами [68] приводятся препреги на основе эпоксидного порошкового отличительной особенностью связующего, которых является достаточно длительное сохранение (3ч) низкой вязкости эпоксидным порошком. Помимо этого, использование эпоксидного порошка позволяет избежать перегрева при отверждении из-за низкого значения экзотермического пика, а также такой порошок можно хранить достаточно долгое время без потери основных качеств. Для масштабирования процесса создания препрегов на основе порошковых связующих и обеспечения повышенной производительности и низкой стоимости авторами [69] предложена система роликов, которые способны подавать ленты из углеродного волокна и из них производить жгуты на основе порошковой эпоксидной смолы при высокой производительности и низкой стоимости. Порошковое эпоксидное связующее напыляется на сухие жгуты углеволокна с помощью метода электростатического распыления и при помощи резистивного нагрева оплавляется. Резистивный нагрев реализовывается путем подачи на два электрического передающегося медных ролика тока, на жгуты. Далее пропитанная лента охлаждается и собирается на барабане. Экспериментальные результаты показали, что скорость и подаваемый ток являются основными факторами для установления надлежащего нагрева, тогда как влияние натяжения жгута оказалось незначительным.

Метод порошкового напыления может быть усовершенствован подачей на образец напыляемый углеродного волокна статического электричества. Использование статического электричества обусловлено тем, что поверхность углеволокна сравнительно неполярна и имеет ряд трещин, выступов, а также микро-И наноструктур, которые оказывают влияние на повышение гидрофобности поверхности и как следствие ухудшение его смачивающих свойств [70]. Применение внешнего электрического поля приводит к тому, что жидкое полимерное связующее лучше проникает в эти выступы и канавки в процессе пропитки и отверждения. Межфазная прочность была определена с

помощью испытаний на отслаивание микрокапель и фрагментацию отдельных волокон. Измерения показали, что способность к передаче межфазной нагрузки значительно увеличивается с помощью стимуляции внешним электростатическим полем. Показан метод создания электростатического заряда на поверхности зарядов волокон при помощи распыления на них отрицательных [71]. Определением статического динамического И контактного угла продемонстрировано улучшение пропитывающей способности волокна, так как электростатическое возбуждение волокон с отрицательным зарядом позволяет связующему проникать в область мелких пор и кратеров, а также в зазоры между образом, волокнами жгута при отверждении. Таким применение предварительного напыления отрицательных частиц на поверхность волокон повышает межфазную адгезию и как следствие уменьшает объем внутренних дефектов в композите.

Аналогично был применен метод пропитки связующим при воздействии позволяющий повысить электрического поля, смачиваемость И снизить содержание пор в конечном композите [72]. Показано уменьшение содержания пор в композите на 77,1%, которое определено при помощи компьютерной томографии. В то время как предел прочности при растяжении увеличивается на 38,7%, межслойный сдвиг на 40,1% и вязкость при межслойном разрушении композитов увеличивается на 42.9%, чем у исходных композитов. Авторы показано, что реологические свойства смолы, проанализированные с помощью метода конечных элементов и компьютерной томографии поперечного сечения, улучшают механические свойства под действием силы Максвелла, вызванной электрическим полем, которое заставляет жидкую смолу полностью растекаться по внутри- и межтрубным пространствам.

Порошковые технологии получения композитов помимо экономии материала позволяют использовать различные наполнители для получения особых функциональных свойств. Использование наполнителей в трансферных методах крайне затруднительно ввиду того, что частицы наполнителя будут

отфильтровываться и неравномерно распределяться при осуществлении инжекции связующего в полость оснастки.

#### 1.3 Специальные свойства матриц

Помимо основных требований, полимерным матрицам нередко необходимо обладать дополнительными функциональными свойствами, отвечающим специфическим условиям их эксплуатации. Среди которых можно выделить, регулирование горючести, воспламеняемости и дымообразования, хорошая электропроводность, теплопроводность, светостойкость, радиационная стойкость и т.д. Благодаря постоянно возрастающим требованиям к ПКМ, задача создания новых полимерных матриц, обладающих уникальным набором свойств, является актуальной.

Ввиду широкого применения ПКМ в различных областях авиастроения, электроники, радиотехники, наблюдается потребность в материалах, обладающих определенными электрическими характеристиками [73-76]. К ним относят способность проводить электричество (электропроводность), электрическую прочность, диэлектрическую проницаемость И Электропроводность т.д. композитов может играть важную роль в авиастроении, так как время от времени летательные аппараты (ЛА) оказываются в зоне с неблагоприятной погодной обстановкой (ливни, шторма, грозы, ураганы) и могут быть выведены из строя при попадании молнии [76]. Имея в своей конструкции электропроводящие ЛА, композиты, повреждения, получаемые корпусом могут быть минимизированы за счет рассеивания энергии молнии [77]. Электропроводность связана с механической целостностью композита и может быть использована для диагностики разрушения деталей [78].

Также электропроводящие композиты могут быть использованы в электронике, для создания для изготовления органических светодиодов, суперконденсаторах, гибких прозрачных дисплеев, электромагнитных экранов и приборов с эффектом электрохромизма (смены цвета в зависимости от

подаваемого тока). Еще одной областью применения электропроводящих композитов может стать резистивное отверждение – метод изготовления композиционных материалов (чаще всего углепластиков), при котором ток подается на армирующий материал, что, по закону Джоуля-Ленца, выделяет тепло, идущее на отверждение связующего, которым покрыта арматура. Электропроводящий композит позволит снизить межслоевое сопротивление композита при отверждении.

Электропроводность зависит от следующих факторов:

- концентрация, форма, размер и тип наполнителя;
- распределение и ориентация частиц наполнителя в объеме КМ;
- контактное сопротивление между частицами наполнителя.

Концентрация наполнителя является одним из ключевых параметров, от которого зависят основные свойства композита. Одной из основных проблем при получении электропроводящих полимеров является обеспечение равномерного распределения частиц по объему ПМ.

Среди электропроводных наполнителей нашли применение порошки железа, никеля, кадмия, меди, олова, алюминия [79]. При этом размер частиц металла составляет порядка (1-3)  $\cdot 10^{-7}$  м. Наполнение металлическими частицами может достигать до 85-90% по объему. Также достаточно широкое применение для создания электропроводных ПКМ нашли графит, технический углерод в различных видах, нанотрубки, оксид графена, графен, сажа [80-81]. В работе [82] электропроводность КМ, наполненного 9 масс.% графита, составляет  $6,2\times10^{-4}$  См×см<sup>-1</sup>, при этом порог перколяции наблюдается при содержании графита 3 масс. %. При наполнении графитом получают материалы с высокой прочностью, которые обладают анизотропными свойствами [83]. С помощью углеродных нанотрубок возможно улучшение проводимости углекомпозита по толщине [84-88]. Введение графена и УНТ в небольших количествах способствует повышению не только проводимости, но и механических характеристик [89]. Однако увеличение концентрации хоть и повышает проводимость, но также повышает

пористость углекомпозитов, что негативно сказывается на их механических характеристиках [90-92]. Поэтому важно определить пороговое значение электропроводящих частиц в полимерной матрице (порог перколяции), которое не будет сильно отражаться на проводимости и механических характеристиках [93-94], однако добиться баланса проводимости и механических свойств довольно сложно [95]. При исследовании электропроводности отмечают «контактную» проводимость, которая обеспечивается сосредоточением носителя тока в частицах введенного наполнителя и макроскопическое течение осуществимо только при непосредственном контакте частиц. Для теоретического анализа данного явления чаще всего применяют контактные модели и перколяционные методы, которые рассматривают вероятности образования кластеров касающихся друг друга частиц [96]. Перколяционным переходом называется эффект, при котором концентрация имеющихся в системе каналов достигает такого значения, при котором происходит их слияние в бесконечное связанное множество, то есть, жидкость, электрический ток или тепловой поток способны найти путь протекания между любыми двумя параллельными плоскостями, находящимися на сколь угодно большом расстоянии друг от друга [97]. Теория перколяции предсказывает критические концентрации наполнителей, при которых происходит резкое изменение проводимости по законам:

$$\sigma_{\text{комп}} \approx \sigma_{\text{нап}} (\alpha - \alpha^*)^{\beta}$$
, при  $\alpha > \alpha^*$  (1.1)

$$\sigma_{\text{комп}} \approx \sigma_{\text{матр}} (\alpha^* - \alpha)^{-1}$$
, при  $\alpha < \alpha^*$  (1.2)

$$\sigma_{\text{комп}} \approx \sigma_{\text{нап}} (\sigma_{\text{матр}} / \sigma_{\text{нап}})^{\delta}$$
, при  $\alpha \approx \alpha^*$  (1.3)

где  $\sigma_{\text{комп}}/\sigma_{\text{нап}}/\sigma_{\text{матр}}$  удельная объемная проводимость композита/наполнителя/матрицы, соответственно, сименс/см;  $\alpha$  – объемная доля проводящего компонента, - ;  $\alpha^*$  - предел перколяции, - ;  $\beta$ ,  $\delta$  – параметры перколяции, -.

Также важное значение имеют диэлектрические свойства полимеров диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, определяющие область применения полимера. Эти характеристики зависят от

частоты и напряженности переменного электрического поля, температуры материала и определяются строением полимера. Диэлектрическая проницаемость связана с полярностью полимера. Для неполярных полимеров он составляет 1,9 (для фторопласта-4), а для полярных - 8,0 (полиуретан). Тангенс угла диэлектрических потерь для различных полимеров находится в диапазоне от 10<sup>-1</sup> (для фенопластов) до 10<sup>-4</sup> (для фторопласта-4, полиэтилена). Изменяя состав полимерной матрицы, открываются возможности создавать материалы с заданными диэлектрическими свойствами [98]. ПКМ с высокими показателями свойств диэлектрических находят свое применение при производстве радиопрозрачных элементов для механической защиты радиопередающих устройств. Для таких задач используются стеклопластики на основе полиэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных смол.

При создании конструкционных ПКМ с заданными характеристиками потребность регулирования теплофизических свойств. нередко возникает Теплофизические свойства полимеров имеют существенное значение, поскольку от них зависят технологические и эксплуатационные свойства ПКМ. К ним теплоемкость, И температуропроводность, а относится теплотакже коэффициенты линейного объемного температурные И расширения. Теплофизические характеристики основных полимеров относительно схожи и различаются всего в несколько раз. Однако использование наполнителей открывает путь к созданию композитов, у которых эти характеристики будут отличаться в десятки, а то и в сотни раз. Как правило, используются металлические наполнители различных видов с высокими значениями тепло-, и электропроводности. Причем, концентрация наполнителя для ЭТИХ задач составляет порядка 40-60% по объему [99].

Таким образом, свойства полимерных композиционных материалов зависят от их структуры, состава и технологии. Понимание этих зависимостей позволяет создавать материалы и конструкции с необходимым уникальным набором свойств [100].

Порошковые технологии получения композиционных материалов область перспективная исследований, 0 чем свидетельствует высокая публикационная активность. Анализ научной литературы показал практически полное отсутствие работ, посвященных бензоксазиновым И эпоксибензоксазиновым порошковым связующим, связующим на основе цианового эфира и технологии получения на их основе композитных изделий.

Бензоксазины наиболее являются одним ИЗ перспективных видов полимеров мономеров ДЛЯ получения С высокими эксплуатационными свойствами. Широкое разнообразие строения молекул циановых мономеров открывает возможность получения ИХ композиций с эпоксидными И бензоксазиновыми смолами, обладающих необходимыми свойствами. С данным фактом связана актуальность проведения подобных исследований.

Исходя из большого разнообразия электропроводящих порошковых наполнителей возможно получение на их основе порошковых эпоксидных связующих с необходимыми свойствами. В научной литературе не были обнаружены исследования, посвященные порошковым токопроводящим связующим на основе эпоксидных смол и технологии получения препрегов и КМ на их основе.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

## 2.1 Характеристики исходных веществ

### 2.1.1 Эпоксидная смола

В качестве смолы выбрана твердая эпоксидиановая смола на основе бисфенола A D.E.R.671 (DOW Chemical Company) с общей структурной формулой, представленной на рисунке 2.1. Основные характеристики смолы приведены в таблице 2.1.



Рисунок 2.1 – Общая структурная формула эпоксидиановых смол

Марка	D.E.R.671
Эпоксидный эквивалентный вес, г/экв	475-550
Процентное содержание эпоксидных групп, %	7,8-9,1
Содержание нелетучих вещества, вес. %	100
Плотность при 25°С, г/мл	1,18
Вязкость расплава при 150°С, мПа·с	400-950
Вязкость при 25°С, мПа·с	160-250
Температура размягчения, °С	75-85
Цвет, по Pt-Co шкале	90 max.

Таблица 2.1 – Основные характеристики смолы

## 2.1.2 Циановый эфир

В работе выбран циановый эфир на основе фенольной новолачной смолы торговой марки Primaset PT-30 фирмы Lonza.

Свойства Primaset PT-30:

– вязкость при температуре 80°С - 0,4 Па с;

- температура стеклования отвержденного связующего > 400°С;
- низкое содержание летучих веществ менее 0,5%;
- отсутствие побочных продуктов в процессе отверждения;
- выход угля 65%;
- низкая вязкость при 120°С (80 мПа · с).

Молекулярная структура цианоэфирного связующего РТ-30 приведена н рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Молекулярная структура цианоэфирного связующего

#### 2.1.3 Отвердитель

В качестве отвердителя выбран тетрагидрофталевый ангидрид (ТГФА). Основные характеристики отвердителя приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики отвердителя

Отвердитель	Формула	MM	Т <sub>пл</sub> , °С	d <sup>1</sup> <sub>4</sub> , г/см <sup>3</sup>
ΤΓΦΑ	H CO CO	152,2	100-101	1,20 (105°C)

## 2.1.4 Дисперсный наполнитель

Введение дисперсных наполнителей в композицию проводилось с целью придания изделию или конструкции специальных функциональных свойств. В данном случае - электропроводность. В качестве токопроводящего наполнителя

использован графит литейный кристаллический (марка ГЛ-1), который имеет множество уникальных свойств (таблица 2.3). Среди которых электропроводность, пластичность, химстойкость, низкая твёрдость, огнеупорность и т.д.

Таблица 2.3 – Характеристики графита литьевого ГЛ-1

Содержание углерода, %, не менее	90
Зольность, %, не более	13
Массовая доля железа, в пересчете на Fe203, %, не более	2
Массовая доля влаги, %, не более	1

## 2.1.5 Армирующие наполнители

В качестве армирующего наполнителя были использованы:

 углеродная ткань УТР1000-3-200С2 (ООО «Ниагара) ТУ 1916-019-45680943-2012, изм.1 саржевого переплетения 2х2 на основе нити марки AS4C-GP 3K.

2) углеродная ткань УТР1000-3-200П (ООО «Ниагара) ТУ 1916-019-45680943-2012, изм.1 саржевого переплетения 2х2 на основе нити марки HTS45 E23 3K.

3) углеродная ткань УТР1000-3-200С2 (ООО «Ниагара) ТУ 1916-019-45680943-2012, изм.1 саржевого переплетения 2х2 на основе нити марки HTS45 E23 3K.

Характеристики углеродных тканей приведены в таблице 2.4. Расчет количества связующего на единицу площади ткани производился исходя из того, чтобы соотношение армирующего наполнителя и отвержденного связующего в композиционном материале было в интервале от 40:60 до 60:40.

Наименование ткани	Ширина ткани, мм	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	Количество нитей основы на 10 см, шт.	Количество нитей утка на 10 см, шт.	Влажность, %, не более
Углеродная ткань УТР1000-3- 200С2 на основе нити марки AS4C- GP 3K	1000±5	200±10	50±1	50±1	-
Углеродная ткань УТР1000-3- 200П на основе нити марки HTS45 E23 3K	1000±5	200±10	50±1	50±1	1
Углеродная ткань УТР1000-3- 200С2 на основе нити марки HTS45 E23 3K	1000±5	200±10	50±1	50±1	1

Таблица 2.4 - Характеристики углеродных тканей

## 2.2 Синтез бензоксазина

Бензоксазиновое соединение на основе бисфенола A и анилина (ВА-а) синтезировано безрастворным методом, впервые предложенным в [101] по следующей схеме (рисунок 2.3):



Рисунок 2.3 – Схема синтеза бисбензоксазина

Ниже описана методика получения 6,6'-(пропан-2,2-диил)бис(3-фенил-3,4дигидро-2H-бензо[е][1,3]оксазина) [102]: в колбу объемом 250 мл помещалась смесь 0.05 моля бисфенола A, 0.1 моль свежеперегнанного анилина и 0.2 моля параформа. Затем в комнатных условиях на протяжении 20 минут смесь перемешивалась при помощи механической мешалки. После постепенного подъема температуры до 110°C колба в масляной бане выдерживалась в течение 60 минут. В результате выдержки отмечалось отделение воды в виде пара и существенное увеличение вязкости реакционной смеси. В результате получен светло-желтый аморфный продукт практически с количественным выходом, который был использован в качестве мономера без дальнейшей очистки с температурой плавления– 71...-75°C. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр согласовывается с литературными данными [103].

В масс-спектре реакционной смеси (Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, California, USA)) зафиксирован интенсивный ПИК  $[C_{31}H_{31}N_2O_2]^+$  463.2390 m/z (теоретическое значение равно 463.2380 m/z) и пик, соответствующий димеризованным бисбензоксазинам [C<sub>62</sub>H<sub>61</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 925.4681 m/z (теоретическое 925.4687 m/z). Для ПКМ значение равно получения использовались реакционные смеси без очистки, так как в его составе все компоненты могут вступать в реакцию полимеризации или поликонденсацию. Веществ, реагирующих по механизму поликонденсации незначительно И образующийся конденсат легко удаляется при получении углекомпозитов в вакуумном мешке.

Структурная формула бензоксазина приведена на рисунке 2.4. При комнатных условиях ВА-а представляет собой твердое стеклообразное вещество.



Рисунок 2.4 – Структурная формула бензоксазина

#### 2.3 Приготовление порошка

Для получения однородного порошкового связующего компоненты перемешивались и измельчались в ультрацентробежной мельнице Retsch ZM 200 (Retsch). Затем полученная смесь экструдировалась при температуре в LTE Scientific 16-40(Labtech Engineering). двухшнековом смесителе Проэкструдированные гранулы измельчались в струйной мельнице lnj-v6 lab до частиц размером не более 100 мкм.

#### 2.4 Методы исследования

#### 2.4.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для подбора режима отверждения исследуемых связующих изучали дифференциальном сканирующем кинетику отверждения на калориметре теплового потока DSC Phoenix 204 F1 (Netzsch) в неизотермическом режиме при разных скоростях нагрева (1, 2.5 и 5 °С/мин). Измерения проводились в закрытых алюминиевых тиглях в атмосфере азота, масса навески связующего составляла 9-18 мг. Интегрирование экзотермического пика отверждения проводится с использованием сигмоидальной базовой линии. Согласно рекомендациям, перед проведена калибровка была прибора. Энтальпия измерениями реакции отверждения изучалась по ГОСТ 56755-2015 в динамическом режиме при скорости нагрева 5 °С/мин. Кинетику реакции отверждения анализировали с помощью программного обеспечения Netzsch Thermokinetics 3 [104].

Значение степени конверсии для точечных проб оценивалось в соответствии с ГОСТ Р 57687-2017 по следующей формуле:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{\Delta H_{\text{ofing}}} \frac{d\Delta H}{dt}\right),\tag{2.1}$$

где Δ*H* – энтальпия реакции в момент времени t, Дж/г; Δ*H*<sub>общ</sub> – полное тепловыделение связующего при отверждении, Дж/г.

Теплопроводность определена по ГОСТ 57830-2017.

#### 2.4.2 Термомеханический анализ

Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) отвержденных образцов и коэффициент расширения под действием влаги определялся путем измерения изменения линейных размеров цилиндрических образцов с различным содержанием воды измерялся на термомеханическом анализаторе TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch) при скорости нагрева 1 °C/мин согласно ГОСТ 32618.2-2014 на цилиндрических образцах длиной 25 мм и диаметром 6 мм. Усилие в процессе измерения расширения образца и эталона составляло 0,02 Н. Средний коэффициент линейного теплового расширения вычислялся по формуле:

$$\overline{\alpha} = \frac{\Delta L}{\Delta T} \cdot \frac{1}{L_0}, \qquad (2.2)$$

где  $\Delta L$  – изменение длины испытуемого образца в границах интервала температур, мм;  $\Delta T$  – приращение температуры, К;  $L_0$  – длина испытуемого образца при температуре 23 °C, мм.

## 2.4.3 Динамический механический анализ

На динамическом механическом анализаторе DMA Q800 (ТА Instruments) с использованием одноплечевого изгиба на брусках проведен анализ упругодеформационных свойств отвержденных полимеров. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин, частота – 1 Гц, амплитуда деформации - 0,1%. Температура стеклования отвержденных полимеров определена из температурной зависимости модуля упругости по ГОСТ Р 57739-2017.

#### 2.4.4 Оценка микроструктуры

Пористость и коэффициент наполнения полученных углепластиков определялся по ГОСТ Р 57858-2017 Композиты полимерные. Метод определения объемной доли волокон и характера распределения волокон в полимерной матрице. Для оценки структурных характеристик полученных композиционных

материалов применялся метод оптической микроскопии на микроскопе с цифровой камерой Olympus GX51.

Сущность метода в части, касающейся определения объемной доли волокон, заключается в измерении площади, занимаемой поперечными сечениями волокон на поверхности шлифа полимерного композита, по средством компьютерного анализа изображений, полученных с применением оптической микроскопии. Объемную долю волокон определяют отношением площади поверхности, занимаемой поперечными сечениями волокон на изображении, ко всей площади изображения. При проведении испытаний были выполнены следующая последовательность действий:

- шлиф полимерного композита помещают на предметный столик микроскопа таким образом, чтобы исследуемая область шлифа образца находилась в поле зрения микроскопа. Выставляют 200;

- увеличение, подбирая соответствующие объективы на головке держателе объективов таким образом, чтобы суммарное увеличение равнялось 200;

- яркостный контраст изображения шлифа полимерного композита основан на различной отражающей способности структурных составляющих полимерного композита (волокна и полимерной матрицы). Интенсивность освещенности шлифа полимерного композита, должна обеспечивать оптимальный яркостный контраст изображения. При недостаточной или избыточной освещённости яркостный контраст между структурными составляющими полимерного композита будет низкий. Освещенность настраивают, регулируя напряжение на осветителе микроскопа, до получения оптимального яркостного контраста изображения;

- проводилась фокусировка изображения исследуемого поля зрения посредством подъема или опускания головки-держателя объективов и объектива, выбранного для исследования шлифа образца. Грубую настройку резкости осуществляют макровинтом, тонкую настройку – микровинтом;

- в результате настройки освещенности и резкости изображение исследуемого поля зрения должно быть в фокусе, а также должно быть ярким и

контрастным, без засвеченных или затемненных областей (изображение должно быть достаточно резким, чтобы граница между соприкасающимися волокнами разрешалась). Для сохранения качества изображения все настройки освещенности и резкости изображения должны быть проведены с применением настроек микроскопа, а не цифровой камеры;

- с применением программного обеспечения цифровой камеры проводилось сохранение изображения. На изображении должна быть отображена масштабная линейка.

- анализируют не менее десяти полей зрения на каждом шлифе образца.

- данный и последующие пункты раздела проводились с применением компьютерной программы обработки и анализа изображений SIAMS 700. Переводят исходное изображение каждого поля зрения в полутоновое изображение (изображение в оттенках серого цвета).

- с применением масштабной линейки на изображении приводят размер пикселя растрового изображения к единице длины.

- для улучшения качества изображения применяют цифровые фильтры. Применяют фильтр, который выравнивает фоновую интенсивность растрового изображения. Цель применения данного фильтра состоит в выравнивании освещенности по всей площади растрового изображения.

- проводилось операцию бинаризации, при которой растровое изображение в оттенках серого переводят в бинарное (черно-белое) изображение. Для этого на гистограмме интенсивности оттенков серого выставляют порог в минимуме между пиками, соответствующими структурным составляющим материала.

- проводилось устранение дефектов растрового изображения (поры в волокнах, включения в матрице и др.), используя пиктоновый фильтр.

- с применением цифровых фильтров проводилось разделение волокон на растровом изображении, граница между которыми не разрешается с применением оптической микроскопии.

 определение объемной доли волокон проводилось путем вычисления отношения площади изображения, занимаемой поперечными сечениями волокон, ко всей площади изображения.

- проводилось операцию скелетизации бинарного растрового изображения, применяя данную операцию к областям изображения, соответствующим полимерной матрицы полимерного композита. Полученную сетку накладывают на бинарное изображение. В результате получают изображение, разбитое на фрагменты, содержащие единичное поперечное сечение волокна и прилежащую область матрицы, с учетом расстояния между соседними волокнами.

- проводилось построение распределения матричного материала фрагментов по размерам.

При анализе сечения образца фрагменты различной природы имеют различную отражающую способность. В результате получается спектр интенсивности отраженного света. Спектр интенсивности отраженного света обрабатывается по общей площади элементов схожей интенсивности (поры, волокна, матрица и т.д.).

Метод оптического контроля является чувствительным к качеству поверхности и требует предварительной пробоподготовки. Для получения качественных микрофотографий необходимо предварительно подготовить поверхность шлифа образца. Для получения ровного среза образцы нарезались на отрезном станке, а затем помещались в специальную заливную форму. Для фиксации образцов в вертикальном положении форма заливалась акриловым полимером. После отверждения состава поверхность образца полируют на шлифовально-полировальном станке LaboPol-5 Struers шкурками различной зернистостью. Минимальный размер зерна при полировке составлял 1 мкм.

Яркостный контраст изображения шлифа полимерного композита основан на различной отражающей способности структурных составляющих полимерного композита (пустот, волокна и полимерной матрицы). При анализе микрошлифов сечения образцов методом оптической микроскопии используется принцип выделения фрагментов микроструктур с различной отражающей способностью. Распределение объектов по отражающей способности в общем изображении характеризуется спектром яркости. Для выделения целевых фрагментов микроструктуры применяется функция «Пороговая сегментация», позволяющая установить границы и выбрать фрагменты изображения, соответствующие условиям по яркости.

Для определения пористости используется панорамная съемка образца. Сшивка производится в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения SIAMS 700 путем получения последовательных, частично перекрывающих друг друга микрофотографий поверхности. Пористость образцов определялась по формуле:

$$\Pi = (S_{nop} / S) \cdot 100\% \tag{2.3}$$

где S<sub>nop</sub> площадь пустот в сечении, мкм<sup>2</sup>, S – площадь анализируемого сечения, мкм<sup>2</sup>.

Сущность метода по определения объемной доли волокон, заключается в измерении занимаемой площади, поперечными сечениями волокон на поверхности шлифа полимерного композита, посредством компьютерного анализа изображений, полученных с применением оптической микроскопии. Объемную долю волокон определяют отношением площади поверхности, занимаемой поперечными сечениями волокон на изображении, ко всей площади изображения. Методика анализа заключается В обработке панорамной микрофотографии и оценки площади, занимаемой жгутами в объеме композита  $(V_{f-\text{макро}})$ , без учета плотности упаковки волокон в жгуте, после чего анализируется плотность упаковки волокна в жгуте (V<sub>f-микро</sub>) и результат корректируется по формуле 2.3.2:

$$V_f = V_{f-\text{Makpo}} * V_{f-\text{Mukpo}}, \qquad (2.4)$$

Для определения размеров измельченного и перемешанного до однородности порошкового связующего использовался также оптический микроскоп Olympus GX51. Размер частиц определялся для более чем 1100 частиц,
фотоизображения обрабатывались с помощью программы анализа SIAMS 700. Все фотографии сделаны камерой SIMAGIS 2P-2C и представлены без обработки.

## 2.4.5 Диэлектрический анализ

Для контроля состояния связующего в процессе отверждения в режиме реального времени был использован метод диэлектрического анализа (ДЭА) (система DIAMON Plus INASCO, рисунок 2.5) с использованием многоразового датчика Ceramicomb-1 с расстоянием между электродами равным 50 мкм, которые монтируется в технологическую оснастку (рисунок 2.5, *б*) [105]. В датчике имеется изоляционный слой, который допускает прямой контакт с углетканью.

Параметры, измеряемые В режиме реального времени: фазовая комплексное сопротивление. Данная характеристика, система содержит диэлектрические датчики, которые устанавливаются в оснастку, датчики расхода термопары, которые интегрированы инновационным И расширяемым программным обеспечением. Характеризуется повышенной чувствительностью к изменению параметров связующего в процессе отверждения и удобством монтажа датчиков. Состояние связующего оценивалось определением значения степени конверсии (α) связующего в процессе температурно-временного режима отверждения с помощью двух видов сенсоров.

Изменение диэлектрических характеристик связующего процессе отверждения выражаются изменением реактивного сопротивления конденсатора (мнимая часть импеданса).

Степень конверсии (отверждения) связующего оценивалась по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{\log[Z''_{max}(\alpha)] - \log[Z''_{max}(0)]}{\log[Z''_{max}(100)] - \log[Z''_{max}(0)]} \cdot 100\%, \qquad (2.5)$$

где  $Z''_{max}(\alpha)$  – значение мнимой части импеданса при измерении, Ом;  $Z''_{max}(0)$  и  $Z''_{max}(100)$  – значение мнимой части импеданса при конверсии 0 и 100% соответственно, Ом.



39

Рисунок 2.5 – Диэлектрический анализатор DiamonPlus INASCO (*a*) и встраиваемый в технологическую оснастку многоразовый ДЭА датчик (*б*)

Калибровка и оценка точности контроля степени отверждения связующего проводилась с использованием метода ДСК при скорости нагрева равной 1°С/мин.

## 2.4.6 ИК-спектроскопия

Все образцы были приготовлены путем измельчения порошка КВг и последующего прессования его в таблетку. Спектры были записаны с помощью ИК-спектромета TENSOR 27 (Bruker). Спектр пропускания образца таблетки КВг был получен с использованием чистой таблетки КВг в качестве эталонного спектра для минимизации полос, вызванных адсорбированной водой. Для приготовления эталонной таблетки использовалось то же количество порошка КВг, что и для образца таблетки. Порошок КВг был высушен в эксикаторе перед использованием.

#### 2.4.7 Реология

Реологические свойства полученных смесей определены на ротационном динамическом peometpe RheoStress 6000 (Haake) с использованием системы плоскость-плоскость в режиме осцилляции (частота 1Гц, амплитуда 0,1, зазор 1 мм). Результаты обработаны с использованием программного обеспечения HAAKE RheoWin Job Manager. Реометр также был использован ДЛЯ моделирования консолидации в вакуумном мешке следующим образом: на нижнюю плоскость последовательно укладывается изолирующая тефлоновая пленка, несколько слоев сухого препрега и собирается небольшой вакуумный мешок. Далее верхняя плоскость опускается, создается вакуум и идет подъем температуры. В результате получается консолидированная мини-пластины диаметром 35 мм. Комплекс предназначен для определения реологических характеристик исследуемых объектов при различных температурных условиях, определения характера течения при различных скоростях и напряжениях сдвига, проведения реокинетических исследований реакции отверждения связующих.

Дополнительно в измерительную систему добавлен плоский датчик IDEX с расстоянием между электродами равным 115 мкм для параллельного измерения реологических и диэлектрических характеристик связующего.

# 2.4.8 Механические испытания армированных пластиков на растяжение и сжатие

Механические испытания армированных пластиков на растяжение и сжатие проводили на испытательной машине INSTRON 5882 (100 кН) с механическими клиновыми захватами. Испытания на сжатие образцов углепластика проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 33519-2015. Композиты полимерные. Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах. Измерение деформации образцов в рабочей зоне проводится с использованием контактного экстензометра для измерения продольной деформации Еpsilon 3442-008М-010-НТ2 и экстензометра для измерения

поперечной деформации Epsilon 3475-025М-НТ2. Определение прочности на растяжение определялось по ГОСТ Р 56785-2015 Композиты полимерные. Метод образцов. С испытания на растяжение плоских использованием специализированной испытательной межслойного оснастки определения коэффициента трения при растяжении. Для каждого испытания использовали не менее 6 образцов.

# 2.4.9 Электропроводность

Оценка электрического сопротивления связующего с различным концентрацией токопроводящего наполнителя проведена при постоянном токе равном 5 В с применением двух медных электродов диаметром 30 мм. Электроды установлены на платформы ротационного реометра, обеспечивающие заданное расстояние с точностью 0,01 мм и создание фиксируемого давления. Схема установки представлена на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Установка для измерения трансверсальной проводимости композитного пакета (*a*) со схемой (б), состоящей из электродов (1) и электроизолятора (2)

В данной системе вычисление сопротивления происходит в соответствии с ГОСТ Р 50499-93 с помощью метода сравнения, т.е. путем сравнения токов через сопротивление известного резистора, находящегося внутри диэлектрического анализатора и неизвестного сопротивления связующего [106].

Измерения угла смачивания проводились с помощью прибора FM40Mk2 EasyDrop (Kruss) с 1-кратным увеличением камеры. Капли расплавленного полимера наносились на графитовую подложку внутри термокамеры при температуре 80°C. Внутренний контактный угол измерялся в программе DSA1 через 1,5 с после нанесения капли.

## ГЛАВА З ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Порошковая технология производства ПКМ

Определение размеров и формы частиц в дисперсных системах: ключ к пониманию свойств и применений. Определение размеров и формы частиц дисперсной фазы является фундаментальным аспектом изучения дисперсных систем. Эти параметры не просто описывают геометрию системы, а напрямую физико-химические свойства и, определяют её как следствие. области практического применения. Без точного знания размеров и формы частиц невозможно предсказать поведение системы, спроектировать технологический процесс или гарантировать качество конечного продукта. Выбор метода определения размеров частиц зависит от размера самих частиц, их концентрации, свойств дисперсионной среды и требуемой точности измерений. Наиболее распространенным методом является микроскопия (световая или электронная). Позволяет получить прямое изображение частиц и определить их размеры путем непосредственного измерения на фотографиях или видео. Электронная микроскопия позволяет изучать значительно меньшие частицы, чем световая.

Обычно дисперсные системы в реальности имеют размеры частиц, в которых минимальный и максимальный размер отличается на несколько порядков. Для таких систем недостаточно знать только средний размер частиц, поэтому для более полного описания нужно установить, как распределены частицы по размерам.

Измельченное и перемешанное до однородности порошковое связующее имеет размеры частиц не более 100 мкм (рисунок 3.1). Просеивание полученных после измельчения порошков не проводилось, так как при этом на сите остается не только отсеиваемая крупная фракция, но и налипает мелкая фракция (менее 5 мкм), что крайне нежелательно для технологии получения сухих тканых препрегов.



Рисунок 3.1 – Микрофотография и распределение по размерам полученных порошков

Нанесение порошкового покрытия электростатическим напылением проводилось в переносном комплексе "МИНИСТАРТ" при помощи пистолетараспылителя порошковой краски СТАРТ-50 (рисунок 3.2, а). Углеродная ткань закреплялась в токопроводящей рамке и подсоединялась к токопроводнику Процесс напыления проводился с двух сторон и после завершения камеры. напыления углеродная ткань нагревалась до температуры плавления связующего. Напыленное порошковое связующее плавилось и пропитывало армирующий материал вследствие малого поверхностного натяжения расплава матрицы с электростатическим зарядом на поверхности. Для достижения наилучшего результата поочередно комбинировалось напыление и оплавление. Процесс хорошо контролируем, а массовую долю матрицы можно регулировать (рисунок 3.2, б). Режимы и условия напыления были выбраны с целью минимизации уноса мелкой фракции порошка в вентиляцию, а также для снижения объема напыляемой крупной фракции из-за недолета. Крупная фракция собиралась в фильтре камеры напыления, затем подвергалась вторичному измельчению и использовалась для последующего напыления.



Рисунок 3.2 – Распылитель СТАРТ-50 и камера для напыления "МИНИСТАРТ" с углетканью в токопроводящей рамке (*a*) и зависимость массового содержания связующего от количества циклов распыления (б)

Связь между массовым и объемным содержанием компонентов (без учета пористости) выражается следующими соотношениями:

$$M_{\rm H} = \frac{V_{\rm H} \cdot \rho_{\rm M}}{V_{\rm H} \cdot \rho_{\rm H} \cdot V_{\rm M} \cdot \rho_{\rm M}}; \quad V_{\rm H} = \frac{M_{\rm H} \cdot \rho_{\rm M}}{M_{\rm H} \cdot \rho_{\rm M} \cdot M_{\rm M} \cdot \rho_{\rm H}}; \quad (3.1 - 3.2)$$
$$M_{\rm M} = 1 - M_{\rm H}; \quad V_{\rm M} = 1 - V_{\rm H}; \quad (3.3 - 3.4)$$

где  $V_{\rm H}$  – объемное содержание наполнителя, %;  $V_{\rm M}$  – объемное содержание связующего, %;  $M_{\rm H}$  – массовое содержание наполнителя, %;  $M_{\rm M}$  – массовое содержание наполнителя, %;  $M_{\rm M}$  – массовое содержание матрицы, %;  $\rho_{\rm H}$  – плотность армирующего наполнителя, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\rm M}$  – плотность матрицы, г/см<sup>3</sup>.

Зависимости M<sub>м</sub> и V<sub>н</sub> от толщины монослоя (δ), без учета пористости, могут рассчитываются по формулам ниже:

$$M_{M} = \frac{\delta - \frac{S_{H}}{\rho_{H}}}{\left(\delta - \frac{S_{H}}{\rho_{H}}\right) + \frac{S_{H}}{\rho_{M}}}; V_{H} = \frac{S_{H}}{\rho_{H} \cdot \delta}; \delta = \frac{\rho_{H} \cdot M_{M} \cdot S_{H} - \rho_{M} \cdot M_{M} \cdot S_{H} + \rho_{M} \cdot S_{H}}{\rho_{H} \cdot \rho_{M} - \rho_{H} \cdot M_{M} \cdot \rho_{M}}; \delta = \frac{S_{H}}{\rho_{H} \cdot V_{H}}; \quad (3.5 - 3.8)$$

где S<sub>н</sub> – поверхностная плотность наполнителя, г/м<sup>2</sup>.

44

Для учета пористости ПКМ при расчете толщины монослоя можно воспользоваться формулой ниже:

$$\delta = \frac{SH}{(1 - Vp) \cdot (\rho H \cdot VH)}; \qquad (3.9)$$

где V<sub>п</sub> – объемная доля пор, %.

Массовая доля связующего рассчитывается из необходимости получить итоговый композит со значением объемной доли волокна равной 55±3%. Для данных целей массовый нанос связующего должен начинаться от 34,5%. Далее подбирается дополнительная величина наноса связующего, связанная с технологией для получения монолитного композита, так как при консолидации часть связующего уходит.

Микрофотографии поверхности ткани до напыления и после напыления и плавления полимера представлена на рисунке 3.3. Примечательно, что после плавления распыляемый полимер растекается, смачивая волокна в нитях так, что на поверхности ткани не остается видимых его частиц. Таким образом, пустоты между нитями остаются свободными от полимера, что еще больше облегчает удаление воздуха при консолидации сухих препрегов в пластины.









Рисунок 3.3 - Микрофотографии поверхности ткани (*a*, *б*) и пустот между нитями (*в*, *г*) до (*a*, *в*) и после (*б*, *г*) напыления связующего в электростатическом поле

Для оценки роли электрического заряда в смачивании углеродного волокна расплавом полимера был проведен следующий сравнительный эксперимент. Микрокапля расплава полимера наносилась на углеродную пластину, моделирующую углеродное волокно, и измерялся контактный угол. При этом в одном случае к пластине был приложен электрический заряд, а во втором – нет. Из рисунка 3.4 видно, что наличие заряда при напылении в электростатическом поле позволяет уменьшить угол смачивания, что приводит к увеличению пропитывающей способности полимера и повышению качества пропитки.





Рисунок 3.4 – Влияние электрического заряда при напылении на краевой угол смачивания поверхности графита смолой при 80 °C: *a* – без влияния заряда; *б* – распыление в электростатическом поле

46

Сухие препреги, полученные после напыления и сплавления, представляют собой материалы с высокой поперечной проницаемостью за счет наличия свободных от связующего вещества пустот между нитями. Такие материалы позволяют легко удалить воздух из технологического пакета и консолидировать его в пластины необходимой толщины в вакуумном пакете при температуре.

Процесс консолидации пластин изучался с помощью универсального модульного ротационного динамического реометра с имитацией вакуумного мешка, путем измерения толщины технологического пакета при повышении температуры (рисунок 3.5). Электронная схема реометра очень чувствительна даже к небольшим изменениям толщины упаковки, а печь позволяет точно контролировать температуру процесса.



Рисунок 3.5 - Стадии исследования консолидации технологического пакета

Толщина одного слоя армирующего наполнителя в образце для испытаний h<sub>p</sub>, мм, вычисляется по формуле:

$$\mathbf{h}_{\mathrm{p}} = \frac{h}{N}; \tag{3.10}$$

где N — число слоев армирующего наполнителя в образце для испытаний, h — толщина образца для испытаний, мм.

В данном случае при укладке 10 листов углеродной ткани получается пластина толщиной 2 мм, толщина монослоя равна 0,2 мм. В соответствии с толщиной монослоя можно рассчитать необходимое количество листов углеткани для получения нужной толщины композита. Полученные пропитанные листы

углеродной ткани в нужном количестве в зависимости от толщины изделия укладываются в технологический пакет, помещаются в вакуумный мешок для дальнейшего проведения процесса консолидации технологического пакета (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Процесс консолидации пластин

При помощи вакуумного насоса создается вакуум с остаточным давлением в технологическом пакете и начинается подъем до температуры плавления связующего. После завершения процесса охлажденная консолидированная пластина извлекается (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Консолидированная пластина и ее сечение

При определении плотности полученной композитной пластины p, г/см<sup>3</sup> используют формулу из ГОСТ P 56682- 2015:

$$\rho = \frac{m}{1000 \cdot S \cdot h}; \tag{3.12}$$

где m — масса образца для испытаний, г;

S — площадь образца для испытаний, м<sup>2</sup>;

h — толщина образца для испытаний, мм.

Плотность полученной консолидированной пластины равна 1,48±0,01 г/см<sup>3</sup>, пористость составляет менее 0,1 %. Содержание армирующего наполнителя в пластине, выражаемое как процент по объему V<sub>н</sub>, вычисляют по формуле:

$$\mathbf{V}_{\mathrm{H}} = \frac{\mathbf{S}_{\mathrm{H}} \cdot N \cdot \mathbf{0}, \mathbf{1}}{\rho \cdot h}; \tag{3.13}$$

где р — плотность композита, г/см<sup>3</sup>.

Получена качественная композитная пластина с нужным коэффициентом объемного наполнения 57,5±1,3%, которая может быть использована впоследствии для получения изделия методом термоформования между матрицей и пуансоном пресс-формы, нагретой до температуры отверждения матрицы.

Моделирование кинетики отверждения связующих позволяет прогнозировать изменение степени конверсии связующих по времени при различных температурах (рисунок 3.8). Видно, что жизнеспособность порошковых связующих при комнатной температуре значительно выше, чем у

49

жидких связующих. Небольшая конверсия у порошковых составов не оказывает существенного влияния для их дальнейшей переработки, однако для жидких связующих увеличение конверсии приводит к увеличению вязкости, что является критичным в трансферных технологиях.



Рисунок 3.8 – Время достижения конверсии равной 5 % порошкового и жидкого связующего при температуре +25°C

Таким образом, использование порошковой технологии с применением статического электричества позволяет повысить качество пропитки и получать консолидированные пластины требуемой толщины с более высокой жизнеспособностью, которые в дальнейшем используются для получения конечных деталей.

## 3.2 Высокотемпературные конструкционные ПКМ

## Эпокси-бензоксазиновые системы

Связующие были дополнительно обозначены по массовой концентрации бензоксазина в смеси D.E.R.671/ВА-а. Соотношение компонентов в связующих приведено в таблице 3.1.

Система	Macc.%	Macc.%	Моль (ВА-а),	Моль	
	(ВА-а), г	(D.E.R.671),	МОЛЬ	(D.E.R.671),	
		Γ		МОЛЬ	
100% BA-a/D.E.R.671	100	0	1,00	0,00	
67% BA-a/D.E.R.671	67,6	33,3	0,82	0,18	
50% BA-a/D.E.R.671	50,0	50,0	0,69	0,31	
33% BA-a/D.E.R.671	33,3	67,6	0,52	0,48	

Таблица 3.1 – Состав смесевых связующих на основе бензоксазина и эпоксидной смолы

Получены ИК-спектры отвержденных эпокси-бензоксазиновых систем с различным массовым содержанием бензоксазина (рисунок 3.9), соответствующие следующим соотношениям: ВА-а (100 %), ВА-а (67 %), ВА-а (50 %), ВА-а (33 %). Самый интенсивный пик наблюдается в области 1430 см<sup>-1</sup>, что совпадает с литературными данными [107].



1 - BA-a (100 %); 2 - BA-a (67 %); 3 - BA-a (50 %); 4 - BA-a (33 %)

Рисунок 3.9 – ИК-спектр отвержденных составов на основе бензоксазина

Механизм реакции сополимеризации эпоксидной смолы с бензоксазинами является хорошо изученной темой, как в книге [108] авторы предположили, что реакция между бензоксазином и эпоксидом состоит из двух реакций, т. е. первая реакция — это реакция полимеризации между мономерами бензоксазина, а вторая — это реакция между эпоксидной группой на эпоксиде и фенильной группой на полибензоксазине. Кроме того, сообщалось, что реакция между эпоксидной группой и фенильной группой, как ожидается, будет протекать после полимеризации с раскрытием кольца фенольной гидроксильной группы в мономерах бензоксазина [109-110]. Предлагаемая реакция представлена на рисунке 3.10 [111].

На ИК-спектрах исходных бензоксазиновых мономеров типа ВА-а (синий спектр) видны характеристические полосы поглощения около 1050-1150 см<sup>-1</sup> и 1200-1300 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям С-О-С и С-N-С в бензоксазиновом кольце (рисунок 3.11). Интенсивность данных полос убывает по мере раскрытия бензоксазиновых колец во время реакции. В то же время в полибензоксазине (красный спектр) видно появление широкого пика поглощения 3200-3600 см<sup>-1</sup> соответствующая гидроксильным группам



Сополимер бензоксазина с эпоксидной смолой

Рисунок 3.10 – Механизм реакции сополимеризации



Рисунок 3.11 – ИК-спектры бензоксазинового мономера ВА-а (синий спектр) и полибензоксазина на его основе (красный спектр)

На ИК-спектрах чистой эпоксидной смолы D.E.R.671 (рисунок 3.12) видны полосы поглощения равная 910-950 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 3.12 – ИК-спектр эпоксидной смолы D.E.R.671

53

В то же время, в смесевой системе 50/50 (рисунок 3.13) после отверждения (синий спектр) видно, отсутствие полос поглощения 910-950 см<sup>-1</sup>. Отметим, что у сополимера с избытком эпоксидной смолы (рисунок 3.14) данные пики полностью не исчезают, что хорошо коррелирует с густотой сшивки.



Рисунок 3.13 – ИК-спектры поглощения системы 50% ВА-а / D.E.R.671 до отверждения (красный спектр) и после (синий спектр)



Рисунок 3.14 – ИК-спектры поглощения системы 33% ВА-а / D.E.R.671до отверждения (красный спектр) и после (синий спектр)

Процесс отверждения эпокси-бензоксазиновых систем с различным бензоксазина был массовым содержанием исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Программное обеспечение «Thermokinetics 3» на основе кинетических полученных данных, ПО термограммам ДСК, позволяет оптимизировать режимы отверждения для выбора температуры и времени изотермических стадий. Режимы отверждения были выбраны на основе данных ДСК в неизотермическом режиме при скоростях нагрева 1, 2.5 и 5 °С/мин. Кинетические параметры реакционного процесса описывали с помощью уравнения Камал-Соурера. Реакция отверждения была описана в рамках уравнения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \cdot e^{(\frac{-E_1}{RT})} \alpha^m (1-\alpha)^n + A_2 \cdot e^{(\frac{-E_2}{RT})} (1-\alpha)^n;$$
(3.14)

где  $A_1$ ,  $A_2$  – предэкспоненциальный множитель, сек<sup>-1</sup>;  $E_1$ ,  $E_2$  – энергия активации, Дж/моль; n, m – порядки реакции, - ; R – универсальная газовая постоянная, Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, T – температура, К.

Аппроксимация экспериментальных термограмм ДСК в рамках кинетической модели по уравнению (3.14) представлена на рисунке 3.15. Кинетические параметры процесса отверждения представлены в таблице 3.2. Прогнозирование процесса отверждения систем с различным содержанием бензоксазина при 200°С представлена на рисунке 3.16.



эпоксибензоксазиновых связующих

Таблица 3.2 – Кинетические параметры процесса отверждения смесей D.E.R.671 и ВА-а с различным содержанием бензоксазина в рамках уравнения (3.14), полученные методом ДСК

Поромотры	BA-a	BA-a	BA-a	BA-a
Параметры	(33,3)	(50)	(66,6)	(100)
А <sub>1</sub> , сек <sup>-1</sup>	8,95	10,97	12,32	6,04
Е1, кДж/моль	106,67	123,38	134,27	77,03
n, -	1,81	1,69	1,95	3,02
m, -	0,85	0,86	0,90	0,61
А <sub>2</sub> , сек <sup>-1</sup>	5,85	3,54	3,11	27,24
Е2, кДж/моль	89,14	66,32	61,45	275,60
Средняя энтальпия, Дж/г	178,93	235,63	290,41	313,36
Энтальпия (1,0 °С/мин), Дж/г	170,9	233,5	305,6	310,2
Энтальпия (2,5 °С/мин), Дж/г	183,5	233,8	282,0	317,5
Энтальпия (5,0 °С/мин), Дж/г	182,4	239,6	283,6	312,4



Рисунок 3.16 – Прогнозирование процесса отверждения систем с различным содержанием бензоксазина при 200°С

Аппроксимация экспериментальных данных процесса отверждения системы ВА-а (50) в рамках уравнения (3.14) и прогнозирование процесса отверждения системы ВА-а (50) при различных температурах представлена на рисунках 3.17-3.18.



*а* – Данные ДСК; *б* – Интеграл кривой ДСК (площадь под пиком)

Рисунок 3.17 – Аппроксимация экспериментальных данных процесса отверждения системы ВА-а (50) в рамках уравнения (3.14) (модель)



Рисунок 3.18 – Прогнозирование процесса отверждения системы ВА-а (50) при различных температурах с использованием уравнения (3.14)

В результате на основе данных ДСК был предложен двухстадийный режим отверждения: 180 °C – 60 минут, 220 °C – 60 минут.

Бензоксазиновые смолы требуют достаточно высоких температур отверждения, поэтому технологическим окном их переработки является зона от температуры плавления смесей до начала процесса отверждения (рисунок 3.19). На основании полученных данных для проведения реологических экспериментов был выбран температурный диапазон 70-120 °C. Температурные зависимости вязкости эпокси-бензоксазиновых смол различного состава в температурном диапазоне представлены на рисунке 3.20.



Рисунок 3.19 - Кривые ДСК порошковой композиции ВА-а/D.E.R.671 с различным содержанием бензоксазина при скорости нагрева 5 °С/мин



Рисунок 3.20 – Температурная зависимость вязкости композиций ВА-а/D.E.R.671 с различным содержанием бензоксазина при скорости охлаждения 5 °С /мин

Из полученных данных следует, что вязкость смолы зависит от содержания бензоксазина: при той же температуре увеличение количества бензоксазина в смеси приводит к значительному увеличению ее вязкости.

теплофизических свойств Анализ полимера на основе эпоксибензоксазиновых смол различного состава проводился методом динамического механического анализа. На рисунке 3.21 представлены кривые ДМА образцов отвержденных эпокси-бензоксазиновых полимеров с различным содержанием бензоксазина одинаковой скорости нагрева 5 °С/мин. Упругопри деформационные параметры образцов представлены в таблице 3.3.

60



Рисунок 3.21 - ДМА кривые полимера на основе бензоксазин/эпоксидной системы при скорости нагрева 5 °С/мин

Количественную оценку сетчатой структуры сшитого полимера проводили путем определения молекулярной массы между сшивками (M<sub>c</sub>) по уравнению [112]:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{\infty}}; \tag{3.15}$$

где  $E_{\infty}$  — равновесный модуль высокоэластичности,  $\rho$  — плотность полимера, T — абсолютная температура, а R — газовая постоянная.

Таблица 3.3 - Свойства системы D.E.R.671/ВА-а с различным содержанием бензоксазина

Система	T <sub>g</sub> , ⁰C	È, MПа	$E_{\infty}$ , MPa	Плотность,	Mc	$\rho_{\rm E}, 10^{-3}$
	(DMA)	(26 °C)		г/см <sup>3</sup>	г/моль	моль/см <sup>3</sup>
BA-a (100 %)	206	2709	14.3	1,21	1190,	1,02
BA-a (67 %)	197	2463	17.3	1,17	921,5	1,27
BA-a (50 %)	191	2229	17.8	1,18	886,4	1,33
BA-a (33 %)	173	1588	10.7	1,20	1379,3	0,87

Из таблицы 3.3 видно, что температура стеклования возрастает с увеличением концентрации бензоксазина, однако плотность сшивки максимальна при 50 % концентрации бензоксазина. Это явление связано с тем, что

гидроксильные группы, остающиеся свободными в бензоксазинах, вступают в реакцию при сополимеризации эпоксидных смол с бензоксазинами (рисунок 3.22). В результате наличие некоторого количества эпоксидной смолы приводит к образованию дополнительных поперечных сшивок в бензоксазинах.



Рисунок 3.22 – Схема полимеризации бензоксазина (*a*) и реакции эпоксидной смолы с полибензоксазином

Высокая температура стеклования исходного полибензоксазина (100% ВАа) обусловлена жесткой химической структурой, содержащей фенольные фрагменты. В случае сополимера на 1 моль вещества приходится больше участков сшивки, но на основе D.E.R.671 образуются дополнительные промежуточные фрагменты, снижающие температуру стеклования. Эффект пластификации сам по себе положительно влияет на физико-механические характеристики углепластика,

Изменение параметров связующего и технологического пакета в процессе консолидации показано на рисунке 3.23.



Рисунок 3.23 – Зависимость изменения: *а* - вязкости полимера и толщины технологического пакета в процессе консолидации; *б* - объемного содержание волокна при консолидации

Режим консолидации был выбран на основании данных по реологии и термокинетических моделей, полученных методом ДСК. По результатам исследований, установлено, что температура процесса консолидации должна находиться в диапазоне от 105 °C (достижение минимальной вязкости для всех полимерных композиций) до 150 °C (отверждение еще не началось).

Технологический процесс консолидации пластин из углеткани с порошковым эпокси-бензоксазиновым связующим заключается в следующих этапах:

1. Подготовка оснастки.

2. Выкладка слоев сухих препрегов 0°×90° (рисунок 3.24).

63



Рисунок 3.24 – Выкладка сухих слоев препрегов VBO

Сухие слои препрегов VBO укладываются на предварительно очищенную и подготовленную к выкладке оснастку.

- 3. Сборка технологического пакета:
- 3.1. Выкладка жертвенной ткани (рисунок 3.25);



Рисунок 3.25 – Выкладка жертвенной ткани

Жертвенная ткань служит как разделительный слой между пропитанной преформой и другими слоями технологического пакета. Она придает матовую поверхность и впитывает излишки связующего.

3.2. Выкладка фторопластовой плёнки (рисунок 3.26);



Рисунок 3.26 – Выкладка фторопластовой плёнки

Фторопластовая пленка служит как разделительный слой между жертвенной тканью и дренажной, и препятствует прохождению связующего.

3.3. Выкладка дренажной ткани (рисунок 3.27);



Рисунок 3.27 – Выкладка дренажной ткани

Дренажная ткань используется для впитывания излишков связующего.

4. Установка герметизирующего жгута.

5. Выкладка вакуумной плёнки, установка вакуумных штуцеров.

6. Сборка вакуумного мешка (рисунок 3.28).

7. Проверка вакуумного мешка на герметичность.

8. Консолидация пластины согласно технологическому режиму (рисунок 3.29).



Рисунок 3.28 – Сборка вакуумного мешка



Рисунок 3.29 – Технологический режим консолидации пластин

В вакуумном мешке создается остаточное давление 5 мбар, затем температура повышается до 120 °С со скоростью 5 °С/мин и выдерживается в течение 10 минут. После чего пластина охлаждается до комнатной температуры.

Изучение литературы по моделированию [113-114], испытаниям [115-116], а также оценке влияния межслоевого трения на формирование дефектов на стадии консолидации препрегов [117-120], процессу формования [121], драпируемости препрегов [122-123] продемонстрировало, что ключевым параметром, влияющим на качество готового продукта при термопрессовании, является вязкость связующего, которая зависит от состава и температуры [124].

Анализ литературы показал, что процесс термоформования должен осуществляться при вязкости связующего 75-350 Па·с, так как в данном диапазоне вязкости межслоевое трение имеет минимальное значение, что повышает качество изделия. Выше этих величин повышается сопротивление смещению, а при низких значениях возникает смешенное трение из-за контакта ткани между собой и с оснасткой. Относительное скольжение между слоями углеткани может создавать локальные сжимающие напряжения в направлении основных нитей, что в свою очередь приводит к искривлению нитей, образованию складок и т.д.

В результате литературного анализа были выявлены основные способы регулирования вязкости:

1) Регулирование реологических характеристик с применением дисперсных наполнителей;

2) Отверждением – частично отверждать связующее;

3) Введением регуляторов вязкости, например высокомолекулярных соединений.

Для регулирования вязкости эпокси-бензоксазиновой системы был выбран второй способ – частичное отверждение связующего. В данном исследовании [125] преформу сначала поддавали горячему прессованию для устранения пустот между слоями. После этого проводили частичное предварительное отверждение, а затем осуществляли горячее прессование в трёхмерных формах. Завершением процесса становилось постотверждение. Применение предварительного отверждения на раннем этапе формовки способствует увеличению вязкости связующего вещества, что, в свою очередь, помогает регулировать трение между слоями и трение по оснастке, в результате чего получается изделие высокого качества.

Для оценки возможности подотверждения порошковых связующих на основе эпокси- бензоксазиновых и цианэфирных составов при получении консолидированных пластин были проведены реокинетические исследования композиций на ранних этапах в изотермических и неизотермических условиях с учетом анализа литературных данных [126-129] и рекомендаций комитета по кинетике ICTAC [104].

В литературных источниках представлено несколько моделей, которые связывают реологические характеристики с кинетикой отверждения [130-132]. Модель Аррениуса является наиболее популярной для термореактивных полимеров. Неизотермическая модель Аррениуса может быть представлена в следующем виде:

$$\ln(\eta^*(t,T)) = \ln(\eta_0^*(T)) + \int_0^t k(T)dt;$$
(3.16)

где  $\eta^*$ - зависящая от времени комплексная вязкость при абсолютной температуре T,  $\eta_0^*$  – вязкость в нулевой момент времени, k – постоянная скорости полимеризации (кажущийся кинетический фактор), а t – время отверждения.

Данная модель состоит из двух параметров, которые влияют на вязкость композиций. Один из которых - уменьшение комплексной вязкости из-за увеличения температуры, а второй - повышение комплексной вязкости вследствие отверждения и сшивания цепей, которые могут быть записаны как функции, зависящие от температуры:

$$\ln(\eta_0^*(T)) = \ln(\eta_\infty) + \frac{\Delta E_\eta}{RT}; \qquad (3.17)$$

$$k(T) = k_{\infty} \exp\left(\frac{\Delta E_k}{RT}\right); \qquad (3.18)$$

где  $\eta_{\infty}$  – эталонная комплексная вязкость при бесконечной температуре,  $\Delta E_{\eta}$ – энергия активации вязкого потока,  $\Delta E_k$  – энергия активации кинетики отверждения смолы, R – универсальная газовая постоянная,  $k_{\infty}$  – кинетическая константа, аналогичная  $\eta_{\infty}$  [133].

Параметры  $\eta_{\infty}$  и  $\Delta E_{\eta}$  определялись в динамических условиях также с помощью графиков в координатах уравнения Аррениуса  $\ln \eta - 1000/RT$ , где T – актуальная температура испытания при скорости нагрева 3 °С/мин. Параметры k<sub>∞</sub> и  $\Delta E_k$  были получены на основе изотермических зависимостей вязкости при четырех различных температурах, что было осуществлено путем построения графиков в координатах уравнения Аррениуса  $\ln \eta - 1000/RT$ , где T температура изотермического процесса, следуя методике, предложенной в работе [134]. В качестве примера, результаты экспериментов ПО эпоксиднобензоксазиновой композиции, проиллюстрированные в контексте модели (3.16), отображены на рисунке 3.30.



Рисунок 3.30 – Экспериментальная зависимость вязкости связующего ВА-а(1)- D.E.R.671(1) в рамках реокинетической модели

На рисунке 3.20 видно, что данная модель способна предсказывать показатели вязкости в зависимости от временного периода и температуры. С целью оптимизации процесса термоформования консолидированных пластин, базе термореактивных был изготовленных связующих, определен на температурно-временной режим частичного отверждения связующего, основываясь на реокинетической модели. Согласно этой модели, оптимальные значения вязкости связующего колеблются в диапазоне от 50 до 350 Па·с при температуре 160 °C, что достигается при 20% конверсии связующего.

На рисунке 3.31 показано изменение вязкости эпокси-бензоксазинового связующего от температуры при различной степени конверсии.



Рисунок 3.31 – Зависимость изменения вязкости связующего от температуры при различной степени конверсии

Из рисунка 3.31 видно, что 20% конверсии связующего попадает в диапазон 75-350 Па·с. Ранее было установлено, что оптимальная температура для процесса термоформования является 160 °C. На рисунке 3.32 показано изменение вязкости эпокси-бензоксазинового связующего от времени при изотермическом нагреве.



Рисунок 3.32 – Изменение вязкости связующего от времени термостатирования при 160 °C

Из полученных данных следует, что процесс термоформования при температуре 160 °С и оптимальной вязкости связующего 75-350 Па·с длится 5,5 минут, поэтому данный промежуток времени можно разделить на две зоны:

1) Зона подготовки, которая должна длиться не более 2 минут;

2) Зона формования изделия.

Композитные пластины для механических испытаний были изготовлены при помощи компрессионного термоформования на горячем прессе TOX PRESSOTECHNIK PC 075.202.A.002 (рисунок 3.33).



Рисунок 3.33 - Пресс-форма и горячий пресс ТОХ PRESSOTECHNIK PC 075.202.A.002

Консолидированные пластины отверждали под прессом для изготовления образцов для физико-механических испытаний. Для разработанных составов был выбран двухстадийный режим отверждения: при 180 °C - 60 минут; при 220 °C - 60 минут. Оптимальным считается достижение равномерной скорости отверждения на всем процессе. При 180 °C образцы отверждались практически линейно (рисунок 3.34).


Рисунок 3.34 – Температурный режим и конверсия полимера в процессе компрессионного формования

После отверждения пластины из углеродного волокна охлаждались, а затем на фрезерном станке из них вырезались образцы для различных испытаний. Для каждого испытания использовали не менее 6 образцов.

На рисунке 3.35 представлены образцы углепластика для испытаний на растяжение. На рисунке 3.36 представлены образцы углепластика для испытаний на сжатие.



Рисунок 3.35 – Образцы углепластика для испытаний на растяжение

73



Рисунок 3.36 – Образцы углепластика для испытаний на сжатие

Результаты испытаний образцов на растяжение и сжатие приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Механические свойства образцов углепластика с различным содержанием бензоксазина

Содержание	$G_{tens}$ ,	E <sub>tens</sub> ,	б <sub>сотр</sub> ,	E <sub>comp</sub> ,
бензоксазина	МПа	ГПа	МПа	ГПа
BA-a (33 %)	752,3±23,6	61,7±0,6	525,1±16,8	56,4±1,2
BA-a (50 %)	786,7±31,0	63,4±1,0	594,7±20,7	58,8±0,7
BA-a (67 %)	779,4±53,9	59,5±3,5	513,9±36,7	55,9±2,7
BA-a (100 %)	680,5±50,8	65,9±3,8	498,2±26,3	55,4±3,8

Из полученных данных следует, что наилучшее сочетание механических свойств среди исследованных составов обеспечивает матрица с содержанием бензоксазина 50 мас.%. При этом стоит обратить внимание на то, что по теплофизическим свойствам полимер данного состава обладает достаточно высокой термостойкостью и плотностью сшивки.

В данной работе продемонстрирована возможность получения тестового изделия из углепластика на основе нового эпоксидно-бензоксазинового полимера при экспериментальных условиях (температурно-временные режимы, давление, места и способы крепления консолидированной пластины в каркасе и т.д.), которые были выбраны по сокращенной методике.

В качестве тестового изделия была выбрана геометрия двойного купола, которая часто используется в качестве эталона для штамповки [135-140]. Геометрия, называемая двойным куполом, объединяет двояко изогнутые области с крутыми стенками и малыми радиусами. Поэтому ее можно считать критической в отношении поведения формования. Геометрия двойного купола была определена для сравнения методов моделирования термоформования тканых материалов и широко используется исследовательскими группами [141-142] в качестве подходящего эталона для изучения формообразования. Научноисследовательские группы стремятся поддержать разработку надёжных и устойчивых моделей для процессов формообразования. Контрольные показатели для сравнения включают углы сдвига, усадку и возможное наличие складок.

На рисунке 3.37 представлены изображения тестового изделия (геометрия отформованы двойного были купола) углепластика, которые ИЗ термопрессованием консолидированных пластин на основе эпоксибензоксазиного порошкового связующего.



Рисунок 3.37 - Общий вид рамы с закрепленной в ней деталью (a) из консолидированных плит на основе бензоксазинового связующего после извлечения из пресса ( $\delta$ )

а

В процессе изготовления детали консолидированная пластина фиксировалась в раме с помощью четырех подпружиненных держателей с захватами для увеличения растягивающих напряжений в плоскости и уменьшения дефектов формовки. Рама устанавливалась на рельсы, по которым рама с закрепленной консолидированной плитой, подогреваемая ИК-лампой, перемещалась в рабочую зону пресса. Такой способ крепления позволяет избежать появления складок и морщин на самом изделии по окончании процедуры. Как видно из рисунка 3.37 углепластиковое изделие хорошего качества, не имеет видимых дефектов, искривлений, складок.

Способ получения армированного углекомпозита на основе порошкового связующего, содержащего твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин подробно описан и подтвержден патентом на изобретение [143].

## Бензоксазин – циановые системы

В двойной системе, состоящей из бензоксазина и цианового эфира, основной задачей является снижение температуры отверждения. В результаты экспериментальных исследовании выявлено, что оптимальным соотношением является содержание цианового эфира и бензоксазина (73-75): (25-27) соответственно. На основе данных ДСК для подобранных составов температура начала отверждения уменьшается до 120-125°C, тогда как как для композиции за пределами этого соотношения температура начала отверждения начинает значительно повышаться.

Использование бензоксазин – циановой композиции в качестве связующих для создания препрегов оправдано благодаря наличию требуемых технологических параметров, таких как вязкость, липкость, пропитывающая способность. Подобранный режим отверждения композиций: 120°C – 60 минут, 180°C – 60 минут, 250°C – 60 минут.

В таблице 3.5 приведены характеристики бензоксазин – циановых составов с различным содержанием бензоксазина. Видно, что температура стеклования оптимальных композиции находится в интервале 200-230°С, в то время как

температура плавления по сравнению с чистым бензоксазином (220°С) уменьшается до 120-125°С.

	Соде	ержание в	в бензокса	зин – циа	новых	
Характеристики	композиции бензоксазина, масс.%					
	20	25	26	27	30	
Температура начала отверждения, °С	133	120	123	125	134	
Температура стеклования, °С	253	226	215	204	170	
Прочность при изгибе, МПа	185	187	185	184	183	
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3.6	3.6	3.8	3.9	3.9	

Таблица 3.5 - Характеристики композиции Primaset PT-30 – БА-а

## Эпокси-бензаксазин-циановые системы

Процесс получения армированных углекомпозитов и подбор технологических параметров порошковых связующих рассмотрим на примере тройных систем [144]: эпоксидный олигомер - бензоксазин – цианэфир. В таблице 3.6 приведен ряд изученных составов.

Спектры тройных отвержденных систем показаны на рисунке 3.38. Наблюдаются явные характерные пики цианогрупп (2236, 2263 см<sup>-1</sup>), оксазиновых колец (944 см<sup>-1</sup>) и эпоксидных групп (905 см<sup>-1</sup>) и появлялись характерные пики, отнесенные к триазиновым кольцам при 1363 см<sup>-1</sup> (N]C–O) и 1504 см<sup>-1</sup> (C]N–C), что указывает на полимеризацию цианатного эфира. Для циклотримеризации цианогрупп обычно требуется очень высокая температура, выше 300 °C, без катализатора. Но температура отверждения будет намного ниже, если есть катализатор, такой как гидроксильная группа. Полимеризация цианатного эфира образующихся рассматривалась как результат катализа ИЗ фенольных гидроксильных групп после раскрытия оксазиновых колец [32].



Рисунок 3.38 - ИК-спектры поглощения системы PT-30(1)+D.E.R.671(1)+BAa(1)после отверждения (синий спектр) и PT-30(1)+D.E.R.671(2)+BA-a(1) (красный спектр)

Таблица	3.6	-	Содержание	компонентов	порошковых	связующих	И	свойства
полимеро	ЭB							

	Содерж	ание компо	нентов,	Тампаратира	КЛТР, *10 <sup>-6</sup>	Коэффициент
№ состава		масс.ч.		стеклования, °C (DMA)	1/K	влажностного
	PT-30	D.E.R.671	BA-a		при 30-	расширения
					175°C	10 <sup>5</sup>
1	0	0	100	174	58	3,0
2	0	50	50	142	50	4,6
3	50	0	50	255	53	5,2
4	33	33	33	175	57	5,6
5	25	50	25	197	59	5,8
6	100	0	0	336	49	7,9

Проведены экспериментальные исследования коэффициента линейного температурного расширения рассматриваемых составов. Видно, для КЛТР тройных составов уменьшается при понижении содержания D.E.R.671.

Количественная оценка влажностного расширения исследуемых композиции проводилась на термомеханическом анализаторе (ТМА). Измерение

линейных размеров при сорбции влаги, а также кинетики процесса сорбции на начальном этапе проводили на цилиндрических образцах длиной 25 мм и диаметром 6 мм путем замачивания в воде при температуре 23±1 °C и контроля изменения массы. Достижение равновесного водонасыщения на цилиндрических образцах не являлось целью исследования и не было достигнуто, поскольку образцы предназначались для изучения расширения влаги.

В ранее проведённых работах при исследовании теплового и влажностного расширения полимеров на основе эпоксидных новолачных смол различной функциональности с ароматическим отвердителем в широком диапазоне температур показано, что коэффициент линейного теплового расширения уменьшается с ростом плотности сшивки эпоксидного полимера, а коэффициент расширения влаги для высокосшитых полимеров, наоборот, имеет тенденцию к снижению с ростом плотности сшивки. Данный факт свидетельствует о меньшем изменении объема полимеров с высокой плотностью сшивки при сорбции и десорбции влаги и связан с большей жесткостью сшитой структуры [145-147]. В случае с двойными-тройными системами ситуация, наоборот, коэффициент влажностного расширения повышается с увеличением содержания цианового эфира, в то время как коэффициент линейного теплового расширения, наоборот, уменьшается (таблица 3.4), что может быть объяснимо разной химической природой компонентов.

Проведены исследования реологических характеристик выбранных композиции для выбора режимов плавления и консолидации пластин (рисунок 3.39). В области 100-110°C составы PT-30(1)+BA-a(1), PT-30(1)+D.E.R.671(1)+BA-a(1), PT-30(1)+ D.E.R.671(2)+BA-a(1) обладают низким значением вязкости, в то время как чистый цианоэфир в области 120-140°C, а D.E.R.671(1)+BA-a(1) и BA-а в диапазоне 140-170°C.

На основе данных ДСК исследовано отверждение связующих в неизотермическом режиме для оптимизации режима отверждения составов в ходе формования изделий (рисунок 3.40).

79



На рисунке 3.41 представлены кривые ДМА образцов отвержденных композитов. Видно, что в тройной системе при увеличении содержания эпоксидной смолы температура стеклования повышается.

Существует ряд методов определения пористости волокнистых композиционных материалов (ВКМ), каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Широко распространен метод Бендсона X, основанный на измерении расхода воздуха через материал. Он стандартизирован, быстр и выполняется на специальном оборудовании. Однако, этот метод требует значительных финансовых затрат [148].

Метод ртутной порометрии, основанный на определении массы ртути, заполняющей поры материала, отличается высокой точностью [149]. Однако токсичность ртути ограничивает его применение.

В последнее время для определения объемной доли пор перспективными являются неразрушающие методы контроля, такие как компьютерная томография и ультразвуковые методы. Учитывая стоимость оборудования для компьютерной томографии, ультразвуковые методы кажутся более предпочтительными.

80

Несмотря на это, неразрушающие методы имеют ряд недостатков: влияние других параметров материала: толщина монослоя, тканая форма наполнителя и схема укладки могут влиять на результаты; ограничения в оценке пористости зон деталей: метод не позволяет оценить пористость зон с непараллельными поверхностями, клеевыми соединениями и другими особенностями; погрешность метода: морфология и пространственное распределение пор могут влиять на точность ультразвуковых донных эхосигналов. Также следует отметить сложность аппаратной реализации и длительность эксперимента.

Перспективным направлением оценки качества ВКМ, в том числе их пористости, является анализ микроструктуры [150-151]. Метод основан на оценке микроструктуры поверхности материала.

Для более достоверной оценки необходимо исследовать поперечный срез ВКМ [152]. Этот метод, обладающий высокой точностью, требует значительных затрат времени на графическую обработку изображения.

Пример микрофотографии углекомпозита представлен на рисунке 3.42. Проводилась математическая обработка площади выделенных областей и соотношения их площади к общей площади проанализированного изображения. Определения коэффициента объемного наполнения волокном проводилось с использованием программного обеспечения, в котором анализируется изображение, выделяются пустоты и области, заполненные связующим и волокном. Затем по соотношению площади каждого компонента вычислено значение коэффициента наполнения и объема пустот. Установлено, что пористость полученных образцов не превышает 0,1%, а коэффициент объемного наполнения составляет 57,5±1,3%.



Рисунок 3.41 - Зависимость динамического модуля упругости от температуры для отвержденных образцов



Рисунок 3.42 - Микрофотография поперечного сечения углепластика в режиме отражения

Порошковое связующее на основе циановой композиции и способ получения армированного углекомпозита на его основе подтвержден патентом на изобретение [153].

На основе полученных данных можно прогнозировать, что в дальнейшей работе еще более лучшие результаты могут быть получены с использованием другого высокомолекулярного цианового эфира торговой марки Primaset PT-60 (фирмы Lonza), характеризующегося более высокой вязкостью и температурой стеклования. Однако на текущий момент данный цианоэфир пока не синтезируется и не поставляется в Россию.

## 3.3 Наполненные функциональные ПКМ

Основной задачей при модификации эпоксидной матрицы токопроводящим наполнителем является выбор оптимальной концентрации, обеспечивающей повышение электрических характеристик при минимальном количестве наполнителя. Для данных целей использовались составы эпоксидных связующих с различным содержанием графита (от 0 до 50 об. %).

Токопроводящее порошковое эпоксидное связующее получали путем смешения твердой эпоксидной смолы D.E.R.671, графита ГЛ-1 и ангидридного отвердителя (ТГФА) в стехиометрическом количестве [154].

Экспериментальная установка для определения зоны перколяционного перехода графитонаполненных систем проводилось с помощью системы Diamon Plus (INASCO). Оценку электрического сопротивления связующего с различным содержанием токопроводящего наполнителя проводили при постоянном токе равном 5 В с применением двух медных электродов диаметром 30 мм. Электроды устанавливались на платформы реометра, обеспечивая заданное расстояние с точностью 0,01 мм и создание фиксируемого давления.

В данной системе вычисление сопротивления происходит в соответствии с ГОСТ Р 50499-93 с помощью метода сравнения, т.е. путем сравнения токов через сопротивление известного резистора, находящегося внутри диэлектрического анализатора и неизвестного сопротивления связующего.

На рисунке 3.43 приведены кривые зависимости порошкового связующего, наполненного графитом в различной концентрации. Видно, что минимальное значение вязкости связующего при увеличении температуры находится в диапазоне 75-250 Па·с, что вполне удовлетворяет требованиям для обеспечения трения со смазкой. К тому же электропроводящий наполнитель придает неотверждённому связующему дополнительные смазывающие свойства, особенно при трении по оснастке.



Рисунок 3.43 – Зависимость вязкости от температуры для связующих на основе D.E.R.671 – ТГФА – ГЛ1 с различным содержанием графита

Коэффициент трения материалу оснастки (алюминий) ПО консолидированной пластины на основе углеткани и порошкового связующего методике, подробно описанной В работе [155] определяли по на специализированной испытательной оснастке для определения межслойного коэффициента трения при растяжении (рисунок 3.44). Направление нагружения: вдоль оси образца (0 град). Условия кондиционирования (после изготовления): не менее 24 часов при температуре 21-23 °С и относительной влажности не более 45%.



Рисунок 3.44 - Испытания на определение коэффициента межслоевого трения

Результаты измерения электрической проводимости связующего, наполненного графитом, в рамках уравнений 2-4 представлено на рисунке 3.45. Значение параметров перколяции представлено в таблице 3.7.

Поскольку термопрессование необходимо проводить при температурах, максимально приближенных к температуре отверждения, для оценки влияния графитового наполнителя на вязкость и коэффициент трения была выбрана температура 130°С (рисунок 3.46).



Рисунок 3.45 - Зависимость удельной проводимости связующего и углекомпозита от концентрации графита



Рисунок 3.46 - Зависимость вязкости и коэффициента межслоевого трения от концентрации графита при температуре 130°С

Таблица 3.7 – Значение параметров перколяции для связующего, наполненного графитом

Параметр	$lpha^*$	β	δ	$\sigma_{\rm нап}, { m Cm/cm}$	$\sigma_{\rm матр},$ См/см
Значение	0,253	3,2	0,67	12,5	3,054E-10

86

Как видно из рисунка 3.46 наименьшие значения коэффициента трения по оснастке достигаются в области содержания графита 15-30 об.%, то есть когда вязкость связующего при температуре 130°С находится в области 80-170 Па·с, что вполне согласуется с литературными данными. Из рисунка 3.44 и таблицы 3.5 видно, что предел перколяции наступает при объемной концентрации токопроводящего наполнителя равной, примерно 25%, что хорошо согласуется с моделью трехмерной задачи связей Джеймса Гарланда и Дэвида Таннера.

В случае изготовления углепластика часть связующего попадет в межволоконное пространство, в результате чего концентрация токопроводящего наполнителя в межслойном пространстве увеличится. Также углеволокно обладает собственной электропроводностью, что, позволяет снизить концентрацию токопроводящей фазы, необходимой для перколяционного перехода в 2 раза (при условии объемного наполнения связующим равным 50%).

Анализ реологических параметров связующего имеет ключевое значение при производстве композиционного изделия, поскольку важно понимать при какой температуре связующее для пропитки армирующего материала обладает необходимой вязкостью [156-159]. Для оценки вязкости исследовались связующие с различной концентрацией графита ГЛ-1. Частотные зависимости вязкости связующих с различным содержанием токопроводящего наполнителя представлены на рисунке 3.47. Реологические характеристики связующего имеют различную чувствительность к точке перколяции. На рисунке 3.48 приведены зависимости комплексной вязкости (η\*), модулей сдвига (G' и G") и отношения модулей (G'/G") от концентрации графита при частоте осцилляции 0,1 Гц.

87



Рисунок 3.47 - Частотные зависимости комплексной вязкости эпоксидных связующих с различным содержанием графита ГЛ-1 при температуре 100 °С



Рисунок 3.48 - Концентрационные зависимости модуля накопления (G'), модуля потерь (G"), комплексной вязкости (η\*) и отношения модулей (G'/G") от содержания графита

Из рисунка 3.47 видно, что вязкость связующего увеличивается при увеличении доли токопроводящего наполнителя, причем более чувствительными к изменению вязкости являются малые частоты.

Из рисунка 3.48 видно, что несмотря на то, что все представленные характеристики зависят от концентрации наполнителя, наиболее чувствительны к перколяционному переходу являются значение модуля накопления (G') и отношение модулей (G'/G"). По реологическим характеристикам видно, что порог перколяции наступает приблизительно при концентрации графита в эпоксидном связующем 27 об.%, в то время как по электропроводности перколяционный переход фиксируется при 23 об.%. Реологический метод и метод определения электропроводности дают близкие результаты.

На рисунке 3.49 приведены температурные зависимости толщины пакета из 10 слоев и вязкости связующего от температуры. На основе полученных данных выбрана температурный режим консолидации в интервале 100-120°C. Характеристики токопроводящего порошкового связующего и армированного углекомпозита приведены в таблице 3.8.



Рисунок 3.49 - Изменение толщины преформы из 10 слоев препрега при повышении температуры со скоростью 3°С/мин и давлении 1 атм

Таблица 3.8 – Характеристики токопроводящего порошкового связующего и армированного углекомпозита

Характеристика	Значение
Теплостойкость, °С	143
Предел прочности при изгибе, МПа	920±35,4
Модуль упругости при изгибе, ГПа	60±2,2
Предел прочности при растяжении, МПа	855±28,7
Модуль упругости при растяжении, ГПа	62±1,8
Коэффициент теплопроводности, межслойная, Вт/(м·К)	157
Удельная электропроводность, межслойная, См/м . 10-3	133

Токопроводящее порошковое связующее на основе эпоксидной композиции и способ получения препрега и армированного углекомпозита на его основе подтверждено патентом на изобретение [160].

Процесс создания консолидированных пластин с применением порошковых связующих является достаточно простым в исполнении и поддается автоматизации на каждом этапе, так как состоит из последовательных этапов: подготовки ткани; нанесения порошкового связующего электростатическим напылением; сплавления связующего; изготовление консолидированных пластин.

Эффективное проектирование производственной технологии позволяет:

- снизить расходы на организацию производственного процесса;
- снизить количество привлекаемого персонала;
- повысить темпы роста производительности труда и т.д.

Поэтому для уменьшения трудозатрат и увеличения скорости производства изготовления консолидированных пластин может быть использована технологическая линия по их производству. На рисунке 3.50 предложена схема автоматизированной технологической линии непрерывного изготовления консолидированных пластин на основе порошкового связующего методом электростатического напыления.





Вся установка условно разделена на шесть последовательных зон, а именно: зона подачи и натяжения ткани, зона напыления связующего, зона спекания, зона охлаждения, зона нарезки, зона консолидации пластин.

## Зона подачи и натяжения ткани

Углеродная ткань разматывается с подающей катушки и проходит через натяжные ролики для обеспечения равномерного натяжения ткани. Катушка расположена на валу, который приводится в движение двигателем, скорость которого можно регулировать независимо от натяжного устройства.

# Зона напыления связующего

Нанесение порошкового связующего обеспечивается с помощью электростатического пистолета-распылителя, размещенного внутри камеры порошкового покрытия.

Когда углеродная ткань входит в камеру порошковой окраски, на ней осаждаются электростатически заряженные частицы порошка. Отрицательно заряженные частицы порошка осаждаются на заземленной углеродной ткани. Эта разница в электрическом потенциале обеспечивает прочное прикрепление частиц порошка. Частицы порошка, транспортируемые пневматически, заряжаются на выходе из электростатического распылителя. Отрицательный заряд используется, поскольку его можно легко и надежно генерировать в больших количествах по сравнению с положительным. Другие преимущества генерации отрицательных ионов заключаются в том, что она менее подвержена искрению и универсальна.

Электростатический распылитель помещается в камеру для порошковой окраски. Также к камере прикрепляется циклонная система, состоящая из сборника порошка, высокоскоростного вентилятора и воздуховыпускного отверстия. Внутри камеры не должно быть острых кромок и щелей, в которых может собираться порошок.

## Зона сплавления

Чтобы стабилизировать порошок на ткани, порошок необходимо спекать на ее поверхности. Этого можно добиться, пропуская ткань через печь с горячим воздухом. Частичное плавление обеспечивает образование оболочки из смолы на поверхности волокон. Печь, используемая для спекания частиц порошка, имеет тройные стенки, изготовлена на угловой железной конструкции и надлежащим образом усилена. Электрические нагреватели могут быть использованы для производства тепла в печи.

#### Зона охлаждения

Поскольку спекания порошкового связующего на поверхности ткани осуществляется при достаточно высокой температуре, после выхода из печи ткань необходимо остудить для дальнейшего непрерывного использования в технологической линии. В качестве охлаждающего устройства может быть использован вентилятор.

# Зона нарезки

В зоне нарезки осуществляется раскрой ткани необходимого размера при помощи отрезного устройства. Равномерное размещение и натяжение ткани осуществляется при помощи тянущего устройства.

## Зона консолидации пластин

Процесс консолидации может быть осуществлен в пресс-камере. В негативную форму, являющуюся одновременно прочным корпусом, укладываются заранее подготовленные слои ткани, их количество и способ укладки зависит от конченых геометрических параметров изделия. Уложенные слои накрываются эластичной оболочкой, из-под которой откачивается воздух, а в полость, образуемую пространством между оболочкой и крышкой, подается рабочее тело (разогретый пар, вода или воздух).

В пресскамерах, в силу небольшого объема, можно реализовать давление до 20-30 атмосфер. По энергозатратам на нагрев и подвод давления пресс-камеры значительно эффективнее авто- и гидроклавов. В то же время они не являются универсальным оборудованием и их применение оправдано при больших сериях производства изделия.

Таким достоинством разработанной образом, технологии является улучшенное смачивание армирующего наполнителя счет за наличия электростатического заряда, a также минимальный уровень пористости консолидированных пластин, достигаемый сохранения каналов для удаления воздуха за счет особого распределения связующего на ткани. Исключено образование складок в процессе термоформования за счет минимизации межслоевого трения в заготовках, достигаемого путем регулирования вязкости связующих в диапазоне 75-350 Па•с контролируемым частичным отверждением на стадии консолидации.

Разработанное порошковое связующее на основе эпоксидной смолы, бензоксазина типа ВА-а, препрег и консолидированные пластины на его основе обладают технологическими параметрами, позволяющими получать изделия методом термоформования.

На основе эпоксидной смолы D.E.R.671, бензоксазина ВА-а, полученного из бисфенола А и анилина, цианового эфира РТ-30 исследованы двойные и тройные композиции. На основе полученных термомеханических кривых отвержденных образцов показана высокая теплостойкость и низкие значения термического и влажностного расширения.

На основе полученных закономерностей влияния объемной концентрации токопроводящего наполнителя на технологические, электрические И механические свойства был разработан состав связующего с достигнутым пределом перколяции углепластике повышенной трансверсальной В И электропроводностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработаны составы и способ получения новых полимерных порошковых связующих на основе смеси бензоксазина, цианоэфира, токопроводящего наполнителя и твердой эпоксидной смолы, обеспечивающие для полимерной матрицы высокие эксплуатационные свойства (RU 2813113, RU 2820925, RU 2813882).

2. Технология получения препрега на основе разработанных составов осуществляется методом электростатического напыления с последующим оплавлением порошка. Показана роль воздухопроницаемой структуры препрега и влияние электростатического заряда на процесс удаления воздуха при консолидации и отсутствие пористости в отформованных углекомпозитах. Разработаны подходы получению консолидированных пластин к С технологически неограниченным временем жизни.

3. На основе реокинетических моделей установлены значения вязкости связующего в диапазоне 75-350 Па·с для достижения минимального межслоевого трения, исключающего образование дефектов при термоформовании. Получение консолидированных пластин на основе твердых препрегов проводится под вакуумным мешком без применения дополнительного давления. Продемонстрирована применимость технологии для дисперснонаполненных связующих на примере графитового наполнителя.

4. Показана высокая размерная стабильность эпоксибензоксазиновых полимеров при термическом воздействии и сорбции влаги за счет сниженной полярности и увеличенной густоты сшивки полимера.

5. На основе полученных концентрационных закономерностей электрофизических свойств была определена концентрация токопроводящего наполнителя, обеспечивающая достижение предела перколяции в углекомпозите с учетом вклада волокна.

Перспективы развития выполненной работы заключаются в открывающихся возможностях создания новых функциональных композитов и консолидированных пластин, имеющих в технологических условиях производства длительную жизнеспособность.

# ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ВКМ	_	волокнистые композиционные материалы;
ДСК	_	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДМА	_	динамический механический анализ;
ДЭА	_	диэлектрический анализ;
КЛТР	_	коэффициент линейного термического расширения;
ЛА	_	летательный аппарат;
ПКМ	_	полимерные композиционные материалы;
ПМ	_	полимерная матрица;
ΤΓΦΑ	_	тетрагидрофталевый ангидрид;
TMA	_	термомеханический анализатор;
ФО	_	формообразующая матрица;
ЦЭ	_	цианоэфир;
VBO	_	vacuum bag only

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике: учебное пособие / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург: НОТ, 2013. – 720 с.

Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы
 / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург, 2006. – 624 с.

Чумадин, А.С. Основы авиа- и ракетостроения: учебное пособие / А. С.
 Чумадин. – Москва: ИНФРА-М, 2008. – 991 с.

4. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер; ред. В.И. Соломатов. – Москва: Стройиздат, 1988. – 312 с.

5. Елисеев, Ю.С. Неметаллические КМ в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей: учебное пособие / Ю.С. Елисеев, В.В. Крымов, С.А. Колесников, Ю.Н. Васильев. – Москва: МГТУ им. Баумана, 2007. – 368 с.

6. Чумадин, А.С. Основы технологии производства летательных аппаратов в конспектах лекций: учеб. пособие для студентов вузов / А.С. Чумадин, А.С. Ершов, В.И. Барвинок, В.И. Богданович, А.Г. Бойцов, – М.: Наука и технологии, 2005. – 911 с.

7. Чумадин, А.С. Теоретические основы авиа- и ракетостроения (в конспектах лекций): учеб. пособие для вузов / А. С. Чумадин, В.И. Ершов, В.А. Барвинок, В.И. Богданович, В.В. Васильев, А.Е. Волхонский, И.Н. Егоров, Ю.Л. Иванов, Н.Ю. Каратаева, А.И. Киселев, В.Н. Кобелев, Л.Н. Лысенко, Б.Н. Марьин, А.П. Петров, В.Е Попов, Г.А. Резниченко, М.Ю. Русин, А.В. Цырков, Ю.А. Цуриков, В.Г. Шахов, В.И. Якунин, – М.: Дрофа, 2005. – 557 с.

Бородин, И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями / И.Н. Бородин. – Москва: Машиностроение, 1982. – 142 с.

9. Берлин, А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) / А.А. Берлин. // Сталь. – 1995. – Т.35. – С.2.

10. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике: учебное пособие / Ю.А. Михайлин. – Санкт-Петербург: НОТ, 2013. – 720 с.

Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура.
 Свойства. Технологии: учебное пособие / М.Л. Кербер. – Санкт-Петербург, 2008.
 – 588 с.

12. Maguire, J.M. Characterisation of epoxy powders for processing thick-section composite structures / J.M. Maguire, K. Nayak, C.M.Ó. Brádaigh // Materials & Design. – 2018. – Vol. 139. – P. 112-121.

13. Floreani, C. Mixed-mode interlaminar fracture toughness of glass and carbon fibre powder epoxy composites—for design of wind and tidal turbine blades / C. Robert,
P. Alam, P. Davies, C.M.Ó Brádaigh // Materials. – 2021. – Vol. 14. – №. 9. – P. 2103.

14. Ramdani, N. Natural fiber reinforced polybenzoxazine composites: A review /
N. Ramdani, M. Derradji, E.O. Mokhnache // Materials Today Communications. –
2022. – Vol. 31. – P. 103645.

15. Zhang, L. Benzoxazine based high performance materials with low dielectric constant: a review / L. Zhang, J. Mao, S. Wang, Y. Zheng, X. Liu, Y. Cheng // Current Organic Chemistry. – 2019. – V. 23, № 7. – P. 809-822.

16. Хмельницкий, В.В. Высокомолекулярные бензоксазины-новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) / В.В. Хмельницкий, А.А. Шимкин // Труды ВИАМ. – 2019. – №. 2 (74). – С. 43-57.

17. Liu, L. Degradable Schiff base benzoxazine thermosets with high glass transition temperature and its high-performance epoxy alloy: Synthesis and properties / L. Liu, F. Wang, Y. Zhu, H. Qi // Polymers for Advanced Technologies. – 2023. – Vol. 34,  $N_{\rm D}$  1. – P. 405-418.

18. Casarino, A.F. Novel polybenzoxazine and polybenzoxazine/epoxy thermosetting copolymers containing polysilsesquioxane nanostructures for high-performance thermal protection systems / A.F. Casarino, S.A. Bortolato, N. Casis, D.A. Estenoz, M.E. Spontón // European Polymer Journal. – 2023. – V. 182. – P. 111722.

19. Forchetti Casarino, A. Tailoring thermal and thermomechanical properties of biobased blends by hybridization of difuran benzoxazine with polysiloxane-based benzoxazine and epoxy monomers / A. Forchetti Casarino, M.E. Taverna, A. Candia, M.E. Sponton, G.R. Palmese, J. La Scala, D.A. Estenoz // Polymers for Advanced Technologies. – 2023. – Vol. 34, No 3. – P. 840-854.

20. Cai, W. Enhancing the toughness of epoxy resin by using a novel hyperbranched benzoxazine / W. Cai, Z. Yuan, Z. Wang, Z. Guo, L. Zhang, J. Wang, W. Liu, T. Tang // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Vol. 164. – P. 104920.

21. Bornosuz, N.V. Benzoxazine copolymers with mono-and difunctional epoxy active diluents with enhanced tackiness and reduced viscosity / N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, V.V. Shutov, I.S. Sirotin, I.Y. Gorbunova // Journal of Composites Science. -2021. - Vol. 5, No 9. - P. 250.

22. Nair, C.P.R. Cyanate ester resins, recent developments / C.P.R. Nair, D. Mathew, K.N. Ninan // New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. – 2001. – P. 1-99.

23. Kandelbauer, A. Cyanate ester resins / A. Kandelbauer // Handbook of thermoset plastics. – William Andrew Publishing, 2022. – P. 587-617.

24. Goyal, S. Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review / S. Goyal, E.W. Cochran // Polymer International. – 2022. – Vol. 71. – №. 5. – P. 583-589.

25. Galukhin, A. Cyanate ester polymerization: Overview of mechanistic and kinetic aspects / A. Galukhin, S. Vyazovkin // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 224. – №. 3. – P. 2200384.

26. Li, S. Cyanate ester resin based composites with high toughness and low outgassing performances / S. Li, Y. Zhu, Y. Wang, B. Wang, Y. Huang, T. Yu // Composites Communications. – 2021. – Vol. 23. – P. 100574.

27. Zegaoui, A. Synergetic effects of short carbon/basalt hybrid fibers on the mechanical, thermal and nuclear shielding properties of DCBA/BA-a resin composites / A. Zegaoui, M. Derradji, H.A. Ghouti, A. Medjahed, L. Zu, W. Liu, J. Wang, A.Q. Dayo, Y. Liu // Composites Communications. – 2019. – Vol. 15. – P. 179-185.

28. Feng, Y. Phosphorus-free boron nitride/cerium oxide hybrid: a synergistic flame retardant and smoke suppressant for thermally resistant cyanate ester resin / Y. Feng, L. Yuan, G. Liang, A. Gu// Polymers for Advanced Technologies. – 2019. – Vol. 30. –  $N_{2}$ . 9. – P. 2340-2352.

29. Fu, S.Y. Hybrid effects on tensile properties of hybrid short-glass-fiber-and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites / S.Y. Fu, B. Lauke, E. Mäder, C.Y. Yue, X. Hu, Y.W. Mai // Journal of materials science. – 2001. – Vol. 36. – P. 1243-1251.

30. Ohashi, S. Synthesis and characterization of cyanate ester functional benzoxazine and its polymer / S. Ohashi, J. Kilbane, T. Heyl, H. Ishida // Macromolecules.  $-2015. - Vol. 48. - N_{\odot}. 23. - P. 8412-8417.$ 

31. Kumar, K.S.S. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine–cyanate ester blends / K.S.S. Kumar, C.P.R. Nair, K.N. Ninan // European Polymer Journal. – 2009. – Vol. 45. –  $N_{2}$ . 2. – P. 494-502.

32. Li, X. The curing procedure for a benzoxazine–cyanate–epoxy system and the properties of the terpolymer / X. Li, Y. Xia, W. Xu, Q. Ran, Y. Gu // Polymer Chemistry. – 2012. – Vol. 3. –  $N_{2}$ . 6. – P. 1629-1633.

33. Mustafa, M. Preparation, Cure, and Characterization of Cyanate Ester-Epoxy Blends / M. Mustafa, D.A. Klosterman // Chemical and Materials Engineering Faculty Publications. – 2023. – P.211.

34. Амиров, Р.Р. Механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров, модифицированных уретановыми каучуками / Р.Р. Амиров, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова, А.В. Герасимов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №. 8. – С. 61-65.

35. Salunke, A. Cyanate ester—epoxy blends for structural and functional composites / A. Salunke, S. Sasidharan, J. Cherukattu Gopinathapanicker, B. Kandasubramanian, A. Anand // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol.  $60. - N_{\odot}$ . 8. – P. 3260-3277.

36. Ueyama, J. Rapid curing system of a cyanate ester resin/epoxy resin with a thermal latent polymeric hardener based on a phenol–amine salt / J. Ueyama, R. Ogawa, K.

Ota, Y. Mori, A. Tsuge, T. Endo // ACS Applied Polymer Materials.  $-2021. - Vol. 4. - N_{\odot}$ . 1. -P. 84-90.

37. Wang, C. Cyanate ester resins toughened with epoxy-terminated and fluorinecontaining polyaryletherketone / C. Wang, Y. Tang, Y. Zhou, Y. Zhang, J. Kong, J. Gu, J. Zhang // Polymer Chemistry. – 2021. – Vol. 12. – No. 26. – P. 3753-3761.

38. Liang, G. Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin / G. Liang, M. Zhang // Journal of Applied Polymer Science. -2002. - Vol. 85. - No. 11. - P. 2377-2381.

39. Li, C.P. Thermal and dielectric properties of cyanate ester cured main chain rigid-rod epoxy resin / C.P. Li, C.M. Chuang // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – №. 17. – P. 2917.

40. Wang, C. High heat-resistant (250°C) epoxy resin composites with excellent dielectric properties / C. Wang // Journal of Applied Polymer Science. -2022. - Vol. 139.  $- N_{\odot}$ . 40. - P.52963.

41. Wei, J. Study on copolymerization modification and properties of bio-based trifunctional diphenolic acid epoxy resin by CE and DPR / J. Wei, Y. Duan, H. Wang, W. Zhang // Polymer. – 2023. – Vol. 284. – P. 126308.

42. Karad, S.K. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part V: effect of resin structure. / S.K. Karad, D. Attwood, F.R. Jones // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2005. – Vol. 36. –  $N_{2.6.}$  – P.764-771.

43. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология 5-е исправленное и дополненное издание учебное пособие / М.Л. Кербер. – Санкт-Петербург, 2018. – 640 с.

44. Батраков, В.В. Технология производства изделий из композитов. Трансферные методы формования: учебное пособие / В.В. Батраков. – Казань: КНИТУ-КАИ, 2018. – 184 с.

45. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике: учебное пособие / Ю.А. Михайлин. – Санкт-Петербург: НОТ, 2013. – 720 с. 46. Walczyk, D. Thermal press curing of advanced thermoset composite laminate parts / D. Walczyk, J. Kuppers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. -2012. -Vol. 43, No 4. -P. 635-646.

47. Corbridge, D. Compression moulding of composites with hybrid fibre architectures / D. Corbridge, L.T. Harper, D.S. De Focatiis, N. Warrior // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2017. – Vol. 95. – P. 87-99.

48. Boisse, P. Advances in composite forming through 25 years of ESAFORM /
P. Boisse, R. Akkerman, P. Carlone, L. Kärger, S.V. Lomov, J.A. Sherwood //
International Journal of Material Forming. – 2022. – Vol. 15, № 3. – P. 39.

49. Chen, H. A focused review on the thermo-stamping process and simulation progresses of continuous fibre reinforced thermoplastic composites / H. Chen, S. Li, J. Wang, A. Ding // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 224. – P. 109196.

50. Xie, J. Process optimization for compression molding of carbon fiber– reinforced thermosetting polymer / J. Xie, S. Wang, Z. Cui, J. Wu // Materials. – 2019. – Vol. 12, № 15. – P. 2430.

51. Lunetto, V. Sustainability in the manufacturing of composite materials: A literature review and directions for future research / V. Lunetto, M. Galati, L. Settineri, L. Iuliano // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – Vol. 85. – P. 858-874.

52. Yadav, N. Review of in-process defect monitoring for automated tape laying /
N. Yadav, R. Schledjewski // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.
- 2023. - Vol. 173. - P. 107654.

53. Sherwood, J.A. Fabric thermostamping in polymer matrix composites / J.A. Sherwood, K.A. Fetfatsidis, J.L. Gorczyca, L. Berger // Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs). – Woodhead Publishing, 2012. – P. 139-181.

54. Brooks, R.A. A review on stamp forming of continuous fibre-reinforced thermoplastics / R.A. Brooks, H. Wang, Z. Ding, J. Xu, Q. Song, H. Liu, J.P. Dear, N. Li // International Journal of Lightweight Materials and Manufacture. – 2022. – Vol. 5. –  $N_{\odot}$ . 3. – P. 411-430.

55. Gong, Y. A comprehensive review of characterization and simulation methods for thermo-stamping of 2D woven fabric reinforced thermoplastics / Y. Gong,

Z. Song, H. Ning, N. Hu, X. Peng, X. Wu, R. Zou, F. Liu, S. Weng, Q. Liu // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 203. – P. 108462.

56. Соловьев, Р.И. Термоформование изделий из консолидированных листовых заготовок на основе армированного стеклотканью полипропилена / Р.И. Соловьев, Д.А. Балькаев, Л.М. Амирова // Изв. вузов. Авиационная техника. – 2024. – № 1. – С. 164-171.

57. Соловьев, Р.И. Определение формообразующего поведения термопластичных композиционных материалов для моделирования термоформования / Р.И. Соловьев, А.Р. Сафин, Д.А. Балькаев, В.В. Батраков, Л.М. Амирова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. – №. 7. – С. 61-70.

58. Пат. RU 2816084, C1 Российская федерация. Углепластик на основе полифениленсульфидного связующего и способ его получения (варианты) / Амиров Р. Р., Антипин И.С., Балькаев Д.А., Соловьев Р.И., Амирова Л.М. Заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «КФУ» – № 2023123915, заявл. 15.09.2023, опубл. 26.03.2024. Бюл. 9.

59. Janzen, J.P. Solid epoxy prepregs with patterned resin distribution: Influence of pattern and process parameters on part quality in vacuum-bag-only processing / J.P. Janzen, D. May // Polymer Composites. -2023. - Vol. 44. - No. 11. - P. 8153-8167.

60. Yanagimoto, J. Sheet forming process of carbon fiber reinforced plastics for lightweight parts / J. Yanagimoto, K. Ikeuchi // CIRP annals. – 2012. – Vol. 61. – №. 1. – P. 247-250.

61. Uriya, Y. Suitable structure of thermosetting CFRP sheet for cold/warm forming / Y. Uriya, J. Yanagimoto // International Journal of Material Forming. – 2016. – Vol. 9. – P. 243-252.

62. Uriya, Y. Erichsen cupping test on thermosetting CFRP sheets / Y. Uriya, J. Yanagimoto // International Journal of Material Forming. – 2017. – Vol. 10. – P. 527-534.

63. Мельников, Д.А. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов / Д.А. Мельников, М.А. Хасков, М.А. Гусева, Н.В. Антюфеева // Труды ВИАМ. – 2018. – №. 2 (62). – С. 9.

64. Misev, T.A. Powder coatings technology: new developments at the turn of the century / T.A. Misev, R. Van der Linde // Progress in Organic Coatings. – 1998. – Vol. 34, № 1-4. – P. 160-168.

65. Mamalis, D. Effect of fibre straightness and sizing in carbon fibre reinforced powder epoxy composites / D. Mamalis, T. Flanagan, C.M.Ó. Brádaigh // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Vol. 110. – P. 93-105.

66. Mamalis, D. Novel carbon-fibre powder-epoxy composites: Interface phenomena and interlaminar fracture behaviour / D. Mamalis, J.J. Murray, J. McClements, D. Tsikritsis, V. Koutsos, E.D. McCarthy, C.M.Ó. Brádaigh // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 174. – P. 107012.

67. Mamalis, D. Influence of hygrothermal ageing on the mechanical properties of unidirectional carbon fibre reinforced powder epoxy composites / D. Mamalis, C. Floreani, C.M.Ó. Brádaigh // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 225. – P. 109281.

68. Maguire, J.M. Novel epoxy powder for manufacturing thick-section composite parts under vacuum-bag-only conditions. Part I: Through-thickness process modelling / J.M. Maguire, P. Simacek, S.G. Advani, C.M.Ó. Brádaigh // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2020. – Vol. 136. – P. 105969.

69. Çelik, M. Optimised Joule Heating of Carbon Fibres in a Low-Cost, High-Speed Powder-Epoxy Towpregging Pilot Production Line / M. Çelik, T. Noble, J. Maguire, C. Robert, C.M.Ó. Brádaigh // SAMPE Europe Conference. – 2021. – P. 1-9.

70. Chen, X. Enhancing mechanical strength of carbon fiber-epoxy interface through electrowetting of fiber surface / X. Chen, K. Wen, C. Wang, S. Cheng, S. Wang, H. Ma, H. Tian, J. Zhang, X. Li, J. Shao // Composites Part B: Engineering. – 2022. – Vol. 234. – P. 109751.

71. Wen, K. Electrostatic incitation on fiber surface for enhancing mechanical properties of fiber-reinforced composite / K. Wen, H. Ma, J. Zhang, S. Cheng, X.

Wang, Y. Hui, X. Li, P. Xu, J. Shao, X. Chen // Composites Science and Technology. – 2022. – Vol. 228. – P. 109627.

72. Wen, K. Electrically-assisted void reduction for synergistic improvement in strength and toughness of fiber-reinforced composites / K. Wen, H. Ma, S. Cheng, J. Zhang, Y. Wang, X. Wang, Y. Hui, H. Tian, Z. Li, J. Shao, X. Chen // Materials & Design. – 2023. – Vol. 229. – P. 111909.

73. Любин, Д. Справочник по композиционным материалам / пер. с англ.; под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. – 402 с.

74. Промышленные полимерные композиционные материалы / нер, с англ.; под ред. П.Г, Бабаевского. - М.: Химия, 1986. –472 с.

75. Zheng, S. Recent advances in structural design of conductive polymer composites for electromagnetic interference shielding / S. Zheng, Y. Wang, Y. Zhu, C. Zheng // Polymer Composites. -2024. - Vol. 45. - No. 1. - P. 43-76.

76. Morales, M.A. Model of electromagnetic interference shielding effectiveness for a multifunctional composite containing carbon-fiber-reinforced polymer and copper mesh layers / M.A. Morales, T.C. Henry, L.G. Salamanca-Riba // Carbon. – 2023. – Vol. 212. – P. 118179.

77. Ogbonna, V.E. A review on recent advances on the mechanical and conductivity properties of epoxy nanocomposites for industrial applications / V.E. Ogbonna, A.P.I. Popoola, O.M. Popoola // Polymer Bulletin. – 2023. – Vol. 80. –  $N_{\odot}$ . 4. – P. 3449-3487.

78. Lin, W. Evaluating the lightning strike damage tolerance for CFRP composite laminates containing conductive nanofillers / W. Lin, Y. Wang, K. Yousefpour, C. Park, V. Kumar// Applied Composite Materials. – 2022. – Vol. 29. – №. 4. – P. 1537-1554.

79. Zhao, Q. Review on the electrical resistance/conductivity of carbon fiber reinforced polymer / Q. Zhao, K. Zhang, S. Zhu, H. Xu, D. Cao, L. Zhao, R. Zhang, W. Yin // Applied Sciences. -2019. - Vol. 9. - No. 11. - P. 2390.

80. Cao, G. High-performance conductive polymer composites by incorporation of polyaniline-wrapped halloysite nanotubes and silver microflakes / G. Cao, S. Cai, H.

Zhang, Y. Chen, Y. Tian// ACS Applied Polymer Materials. – 2022. – Vol. 4. – №. 5. – P. 3352-3360.

81. Ciecierska, E. Enhancement of thermal and electrical conductivity of CFRP by application of carbon nanotubes / E. Ciecierska, A. Boczkowska, M. Kubis, P. Chabera, T. Wisniewski // 16th European Conference on Composite Materials. Seville, Spain. – 2014. – P.1-8.

82. Robert C. et al. Improving through-thickness conductivity of carbon fiber reinforced polymer using carbon nanotube/polyethylenimine at the interlaminar region / C. Robert, W.B. Thitasiri, D. Mamalis, Z.E. Hussein, M. Waqas, D. Ray, N. Radacsi, V. Koutsos // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138. – №. 5. – P. 49749.

83. Герасимова, А.В. Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном / А.В. Герасимова, Н.Р. Меметов, А.Г. Ткачев, В.С. Ягубов // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – №. 3. – С. 19-25.

84. Михайлин, Ю.А. Требования к матрицам конструкционных полимерных композиционных материалов: учеб, пособие. / Ю.А. Михайлин, И.П. Мийченко, Ю.С. Первушин. – Уфа: УГАТАУ, 1996. –70 с.

85. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учеб, пособие. / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Колос, 2007. – 367 с.

86. Dong, L. Preparation of continuous carbon nanotube networks in carbon fiber/epoxy composite / L. Dong, F. Hou, Y. Li, L. Wang, H. Gao, Y. Tang // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2014. – Vol. 56. – P. 248-255.

87. Zakaria, M.R. Hybrid carbon fiber-carbon nanotubes reinforced polymer composites: A review / M.R. Zakaria, H.M. Akil, M.H.A. Kudus, F. Ullah, F. Javed, N. Nosbi //Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 176. – P. 107313.

88. Lonjon, A. Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes / A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol.  $358. - N_{\odot}$ . 15. – P. 1859-1862.

89. Lin, Y. Experimental study to assess the effect of carbon nanotube addition on the through-thickness electrical conductivity of CFRP laminates for aircraft applications / Y. Lin, M. Gigliotti, M.C. Lafarie-Frenot, J. Bai, D. Marchand, D. Mellier // Composites Part B: Engineering. – 2015. – Vol. 76. – P. 31-37.

90. Kumar, V. Interleaved MWCNT buckypaper between CFRP laminates to improve through-thickness electrical conductivity and reducing lightning strike damage / V. Kumar, S. Sharma, A. Pathak, B.P. Singh, S.R. Dhakate, T. Yokozeki, T. Okada, T. Ogasawara // Composite Structures. – 2019. – Vol. 210. – P. 581-589.

91. Han, W. Research progress on enhancement mechanism and mechanical properties of FRP composites reinforced with graphene and carbon nanotubes / W. Han, J. Zhou, Q. Shi // Alexandria Engineering Journal. – 2023. – Vol. 64. – P. 541-579.

92. Ackermann, A.C. Mechanical, thermal, and electrical properties of amine-and non-functionalized reduced graphene oxide/epoxy carbon fiber-reinforced polymers / A.C. Ackermann, M. Demleitner, J. Guhathakurta, S. Carosella, H. Ruckdäschel, S. Simon, B. L. Fox, P. Middendorf // Polymer Composites. – 2023. – Vol. 44. – №. 8. – P. 4937-4954.

93. Wu, Y. Preparation of silver-plated carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fibers by combining freeze-drying deposition with a sizing process to enhance the mechanical properties of carbon fiber composites / Y. Wu, Z. Wang, L. Xu, H. Wang, S. Peng, L. Zheng, Z. Yang, L. Wu, J.T. Miao // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2021. – Vol. 146. – P. 106421.

94. Yousefi, N. Hierarchical carbon fibre composites incorporating high loadings of carbon nanotubes / N. Yousefi, S.J. Fisher, C. Burgstaller, M.S.P. Shaffer, A. Bismarck // Composites Science and Technology. – 2022. – Vol. 222. – P. 109369.

95. Mylsamy, G. A review on electrical properties of fiber-reinforced polymer material: fabrication, measurement, and performances / G. Mylsamy, P. Krishnasamy // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2023. – Vol. 76. –  $N_{\odot}$ . 7. – P. 1691-1708.

96. Brown, S.C. Methods of modifying through-thickness electrical conductivity of CFRP for use in structural health monitoring, and its effect on mechanical
properties–A review / S.C. Brown, C. Robert, V. Koutsos, D. Ray // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2020. – Vol. 133. – P. 105885.

97. Fan, R. The conductive network optimization of composite graphite plates and its morphological analysis / R. Fan, J. Zheng, Y. Peng, J. Chen, Z. Zhan, D. Yao, C. Zhang, P. Ming // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 446. – P. 136652.

98. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. – 1990. 240 с. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов // М.: Химия. – 1990. – Т. 237. – №. 1.

99. Промышленные полимерные композиционные материалы / нер, с англ.; под ред. П.Г, Бабаевского. – М.: Химия, 1986. – 472 с.

100. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учеб, пособие. / А.А. Батаев. – Новосибирск: Изд. НГТУ, 2002. – 384 с.

101. Pat. USA 5543516. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems / Ishida H. Assignee: Edison Polymer Innovation Corporation, Brecksville, Ohio – № 5543516, appl. No. 245473, filed: May 18, 1994.

102. Антипин, И.С. Безрастворный синтез бензоксазиновых мономеров различного строения и полимеры на их основе / И.С. Антипин, Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, Г.М. Мадиярова, Т.А. Шумилова, М.А. Казымова, Р.Р. Амиров // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26, № 9. – С. 17-25.

103. Baqar, M. In Handbook of Benzoxazines Resins / M. Baqar, T. Agag, S. Qutubuddin, H. Ishida – Elsevier: Amsterdam, 2011; Chapter 1, P. 3–69.

104. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics / S. Vyazovkin, D. Achilias, X. Fernandez-Francos, A. Galukhin, N. Sbirrazzuoli // Thermochimica acta. – 2022. – Vol. 714. – P. 179243.

105. Хамидуллин, О.Л. Контроль параметров термореактивных связующих непосредственно в процессе формования изделий из полимерных композитных материалов / О.Л. Хамидуллин, Г.М. Мадиярова, Д.А. Бубнов, Л.М. Амирова //

Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – №. 10. – С. 39-45.

106. ГОСТ Р 50499–93. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения удельного и объемного поверхностного сопротивления: утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 16.02.93 N 45: дата введения 1994-01-01. – URL: https://meganorm.ru/Data2/1/4294819/4294819600.pdf (дата обращения: 15.03.2024). – Текст: электронный.

107. Ishida, H. Handbook of benzoxazine resins. / H. Ishida, T. Agag. – Elsevier, 2011. – 687c.

108. Rimdusit, S. Alloys and composites of polybenzoxazines / S. Rimdusit, C. Jubsilp, S. Tiptipakorn // Springer Singapore, Singapore. – 2013. – Vol. 10. – P. 978-981.

109. Kirkpatrick, S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // Reviews of modern physics. -1973. -Vol. 45.  $-N_{\odot}$ . 4. -P. 574.

110. Sau, K.P. Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend / K.P. Sau, T.K. Chaki, D. Khastgir // Polymer. – 1998. – Vol. 39. – No. 25. – P. 6461-6471.

111. Winey, K.I. Polymer nanocomposites / K.I. Winey, R.A. Vaia // MRS bulletin.  $-2007. - Vol. 32. - N_{2}. 4. - P. 314-322.$ 

112. Tobolsky, A.V. Properties and structure of polymers / A.V. Tobolsky, T.D.
Callinan // Journal of The Electrochemical Society. – 1960. – Vol. 107. – №. 10. – P.
243C.

113. Rashidi, A. Slip-bias extension test: A characterization tool for understanding and modeling the effect of clamping conditions in forming of woven fabrics / A. Rashidi, H. Montazerian, A.S. Milani // Composite Structures. – 2021. – Vol. 260. – P. 113529.

114. Qi, J. A Mechanics Analysis of Carbon Fiber Plain-Woven Thermoset
Prepreg during Forming Process Considering Temperature Effect / J. Qi, L. Li, Y.
Wang, H. Gao // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – №. 13. – P. 2618.

115. Khan, M.A. On the validity of bias-extension test method for the characterisation of in-plane shear properties of rapid-cure prepregs / M.A. Khan, C. Pasco, N. Reynolds, K.N. Kendall // Composite Structures. – 2020. – Vol. 246. – P. 112399.

116. Le, A. An efficient multi-scale approach for viscoelastic analysis of woven composites under bending / A. Le, S. Nimbalkar, N. Zobeiry, S. Malek // Composite Structures. – 2022. – Vol. 292. – P. 115698.

117. Zhang, Y. Effect of temperature aging of thermoset UD prepregs on interply friction behavior and formability in prepreg compression molding process / Y. Zhang, X. Han, R. Liu, R. Li, Y. Zhong, D. Cao, S. Li, H. Chen, H. Hu // Polymer Composites. -2024. - Vol. 45. - No. 9. - P. 7861-7878.

118. Ten Thije, R.H.W. A lubrication approach to friction in thermoplastic composites forming processes / R.H.W. Ten Thije, R. Akkerman, M. Ubbink, L. Van der Meer //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – Vol. 42. –  $N_{2}$ . 8. – P. 950-960.

119. Erland, S. Characterisation of inter-ply shear in uncured carbon fibre prepreg / S. Erland, T.J. Dodwell, R. Butler // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2015. – Vol. 77. – P. 210-218.

120. Rashidi, A. Experimental characterization of the inter-ply shear behavior of dry and prepreg woven fabrics: Significance of mixed lubrication mode during thermoset composites processing / A. Rashidi, H. Montazerian, K. Yesilcimen, A.S. Milani // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2020. – Vol. 129. – P. 105725.

121. Osterberger, J. Application of the Abaqus\* fabric model to approximate the draping behavior of UD prepregs based on suited mechanical characterization / J. Osterberger, F. Maier, R.M. Hinterhölzl // Frontiers in Materials. – 2022. – Vol. 9. – P. 865477.

122. Bai, R. Physics-based evaluation of the drapability of textile composite reinforcements / R. Bai, B. Chen, J. Colmars, P. Boisse // Composites Part B: Engineering. – 2022. – Vol. 242. – P. 110089.

123. Rashidi, A. A mixed lubrication model for inter-ply friction behaviour of uncured fabric prepregs / A. Rashidi, B. Crawford, T. Olfatbakhsh, A.S. Milani // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2021. – Vol. 149. – P. 106571.

124. Yuan, H. Experimental and numerical investigation of the intra-ply shear behaviour of unidirectional prepreg forming through picture-frame test / H. Yuan, M. Khan, C. Qian, N. Reynolds, K. Kendall // Composites Part B: Engineering. – 2023. – Vol. 266. – P. 111036.

125. Zhang, J. Rapid fabrication of 3D CFRP parts by hot forming of pre-cured CFRP sheets / J. Zhang, T. Taylor, L. Shukla, J. Yanagimoto // Composite Structures. – 2021. – Vol. 268. – P. 113942.

126. Halley, P.J. Chemorheology of thermosets—an overview / P.J. Halley, M.E. Mackay // Polymer Engineering & Science. – 1996. – Vol. 36. – №. 5. – P. 593-609.

127. Domínguez, J.C. Rheology and curing process of thermosets / J.C. Domínguez // Thermosets. – Elsevier, 2018. – P. 115-146.

128. Müller-Pabel, M. Measuring and understanding cure-dependent viscoelastic properties of epoxy resin: A review / M. Müller-Pabel, J.A.R. Agudo, M. Gude // Polymer Testing. – 2022. – Vol. 114. – P. 107701.

129. Malkin, A.Y. Rheokinetics: rheological transformations in synthesis and reactions of oligomers and polymers / A.Y. Malkin, S.G. Kulichikhin – John Wiley & Sons, 2008. – 326 p.

130. Dittrich, B. Flame-retardancy properties of intumescent ammonium poly (phosphate) and mineral filler magnesium hydroxide in combination with graphene / B. Dittrich, K.A. Wartig, R. Mülhaupt, B. Schartel // Polymers. – 2014. – Vol. 6. –  $N_{2}$ . 11. – P. 2875-2895.

131. Domínguez, J.C. Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled / J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, F. Rodríguez // European Polymer Journal. – 2010. – Vol. 46. –  $N_{\odot}$ . 1. – P. 50-57.

132. Peng, W. The chemorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers / W. Peng, B. Riedl // Polymer. – 1994. – Vol.  $35. - N_{\odot}. 6. - P. 1280-1286.$ 

133. Yang, Z. Crystallization behavior of poly ( $\varepsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites / Z. Yang, H. Peng, W. Wang, T. Liu // Journal of applied polymer science. – 2010. – Vol. 116. – No. 5. – P. 2658-2667.

134. Roller, M.B. Rheology of curing thermosets: A review / M.B. Roller // Polymer Engineering & Science. – 1986. – Vol. 26. – №. 6. – P. 432-440.

135. Cao, J. Characterization of mechanical behavior of woven fabrics: Experimental methods and benchmark results / J. Cao, R. Akkerman, P. Boisse, J. Chen, H.S. Cheng, E.F. De Graaf, J.L. Gorczyca, P. Harrison, G. Hivet, J. Launay, W. Lee, L. Liu, S.V. Lomov, A. Long, E. de Luycker, F. Morestin, J. Padvoiskis, X.Q. Peng, J. Sherwood, Tz. Stoilova, B. Zhu // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2008. – Vol. 39. – No. 6. – P. 1037-1053.

136. Harrison, P. Press forming a 0/90 cross-ply advanced thermoplastic composite using the double-dome benchmark geometry / P. Harrison, R. Gomes, N. Curado-Correia // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2013. – Vol. 54. – P. 56-69.

137. Khan, M.A. Numerical and experimental forming analysis of woven composites with double dome benchmark / M.A. Khan, T. Mabrouki, P. Boisse // International journal of material forming. – 2009. – Vol. 2. – P. 201-204.

138. Peng, X. Textile composite double dome stamping simulation using a nonorthogonal constitutive model / X. Peng, Z.U. Rehman // Composites Science and Technology. -2011. - Vol. 71, No 8. - P. 1075-1081.

139. Willems, A. Double dome forming simulations of woven textile composites
/ A. Willems, S.V. Lomov, D. Vandepitte, I. Verpoest // Proceedings of the Esaform
Conference on Material Forming. – 2006. – P. 747-750.

140. Willems, A. Forming simulation of a thermoplastic commingled woven textile on a double dome / A. Willems, S.V. Lomov, I. Verpoest, D. Vandepitte, P.

Harrison, W.R. Yu // International Journal of Material Forming. – 2008. – Vol. 1. – P. 965-968.

141. Sargent, J. Benchmark study of finite element models for simulating the thermostamping of woven-fabric reinforced composites / J. Sargent, J. Chen, J. Sherwood, J. Cao, P. Boisse, A. Willem, K. Vanclooster, S.V. Lomov, M. Khan, T. Mabrouki, K. Fetfatsidis, D. Jauffrès // International Journal of Material Forming. – 2010. – Vol. 3. – P. 683-686.

142. Rietman, B. Forming simulation sensitivity study of the double-dome benchmark geometry / B. Rietman, S.P. Haanappel, R.H.W. ten Thije, R. Akkerman // Key Engineering Materials. – 2012. – Vol. 504. – P. 301-306.

143. Пат. RU 2813113, C1 Российская федерация. Способ получения армированного углекомпозита на основе порошкового связующего, содержащего твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин (варианты) / Амирова Л.М., Антипин И.С., Балькаев Д.А., Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М., Амиров Р.Р. Заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «КФУ» – № 2023114975, заявл. 07.06.2023, опубл. 06.02.2024. Бюл. 20.

144. Мадиярова, Г.М. Порошковые олигомерные связующие и получение теплостойких углепластиков на их основе / Г.М. Мадиярова, Л.М. Амирова, О.Л. Хамидуллин, И.С. Антипин, Р.Р. Амиров // Бутлеровские сообщения – 2024. – Т. 79. № 7. С. 52-60.

145. Резвых, А.В. Влажностное расширение полимеров на основе ряда эпоксиноволачных смол / А.В. Резвых, Г.М. Мадиярова, О.Л. Хамидуллин, Л.М. Амирова // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – №. 3. – С. 46-50.

146. Khamidullin, O.L. Structural effects on heat capacity, moisture absorption and thermal expansion of epoxy-novolac polymers / O.L. Khamidullin, G.M. Madiyarova, L.M. Amirova // Chemical Physics. – 2024. – P. 112422.

147. Хамидуллин, О.Л. Сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости полимеров на основе ряда эпоксиноволачных смол в широком диапазоне температур / О.Л. Хамидуллин, Г.М. Мадиярова, А.В. Резвых, К.А.

Андрианова, Л.М. Амирова // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 5. – С. 40-44.

148. Ferreira, T. ImageJ user guide. 2012 / T. Ferreira, W. Rasband // IJ 1.45 m, 2015. - 185p.

149. Collins, T.J. IMAGEJ for microscopy / T.J. Collins // Biotechniques. – 2007. – Vol. 43. – № 1. – P. 25-30.

150. Broeke, J. Image processing with ImageJ / J. Broeke, J.M.M. Pérez, J. Pascau // Packt Publishing Ltd, 2015. – 231 p.

151. Динь, Х.Т. Цифровая обработка изображений наноразмерных элементов на наноструктурированной поверхности материалов с помощью программы ImageJ / Х.Т. Динь, Н.В. Лушпа, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2019. – №. 4 (122). – С. 79-84.

152. Мидуков, Н.П. Оценка пористости двухслойного волокнистого композиционного материала различными методами цифровой обработки микроструктуры / Н.П. Мидуков, М.А. Зильберглейт, В.С. Куров, М.А. Литвинов // Химическая технология. – 2022. - № 3 (23). – С. 109-116.

153. Пат. RU 2813882, C1 Российская федерация. Порошковое связующее на основе циановой композиции и способ получения армированного углекомпозита на его основе (варианты) / Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М., Амирова Л.М., Мигранов Т.И., Семёнов Р.С. Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ» – № 2023114975, заявл. 23.08.2023, опубл. 19.02.2024. Бюл. 5.

154. Khamidullin, O.L. Conductive Powder Binders for Production of Carbon Composites / O.L. Khamidullin, G.M. Gabdrakhmanova, D.A. Bubnov, K.A. Andrianova, L.M. Amirova // Russian Aeronautics. – 2024. – Vol. 67. – № 3. – P. 709-717.

155. Соловьев, Р.И. Определение формообразующего поведения термопластичных композиционных материалов для моделирования термоформования / Р.И. Соловьев, А.Р. Сафин, Д.А. Балькаев, В.В. Батраков, Л.М.

Амирова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. – №. 7. – С. 61-70.

156. Хамидуллин, О.Л. Реологические аспекты термопрессования изделий из консолидированных пластин на основе термореактивных связующих / Г.М. Габдрахманова, О.Л. Хамидуллин, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2025. – №. 1. – С. 98-111.

157. Грачёв, Б.Е. Вязкие волны и вязкость жидкости вблизи твердой поверхности / Б.Е. Грачёв // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №. 9. – С. 146-148.

158. Малкин, А.Я. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых – Химия, 1979. – 304 с.

159. Малкин, А.Я. Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев – СПб.: Профессия. – 2007. – Т. 557.

160. Пат. RU 2820925, C1 Российская федерация. Токопроводящее порошковое связующее на основе эпоксидной композиции и способ получения препрега и армированного углекомпозита на его основе (варианты) / Хамидуллин О.Л., Мадиярова, Амирова Л.М., Мигранов Т.И., Хамматов Э.И. Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ» – № 2023120610, заявл. 07.08.2023, опубл. 11.06.2024 Бюл. 17.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «Научно-производственное предприятие «Нефтехиммаш» Ермаков О.Н.

2025г. DACTBEHHOL ПРЕДПРИЯ ТИЕ HEQTEXHM. MARIA

## УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной деятельности Казанского национального исследовательского института



## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся, представители кафедры «Производства летательных аппаратов» Казанского национального исследовательского технического университета им.А.Н.Туполева-КАИ, д.х.н, профессор Амирова Л.М., к.т.н Хамидуллин О.Л., аспирант Габдрахманова Г.М. и представители ООО НПП «Нефтехиммаш», директор Ермаков О.Н., начальник ОТК Умаров А.Ю., составили настоящий акт о том, что состав связующего консолидированные И пластины на его основе, разработанное Габдрахмановой Г.М. под руководством Амировой Л.М. на кафедре Производства летательных аппаратов КНИТУ-КАИ, было использовано для получения силовых оболочек климатических контейнеров методом прессового формования в рамках работ по разработке высокопроизводительной технологии получения композитных изделий с низким водопоглощением для нефтедобывающего оборудования.

От КНИТУ-КАИ им.А.Н.Туполева

Амирова Л.М. Хамидуллин О.Л. Габдрахманова Г.М.

От ООО «НПФ «Нефтехиммаш» \_\_\_\_\_\_Ермаков О.Н. \_\_\_\_\_\_Умаров А.Ю.

## 117